

PATENT  
2870-0267P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Mitsunori HIRANO et al. Conf.: unknown  
Appl. No.: NEW Group: unknown  
Filed: September 29, 2003 Examiner: UNKNOWN  
For: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-  
SENSITIVE MATERIAL

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 29, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):


<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-287243	September 30, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Marc S. Weiner, #32,181

MSW/gf  
2870-0267P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

(Rev. 04/29/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月 3 0 日  
Date of Application:

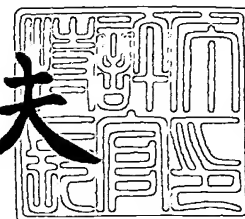
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 8 7 2 4 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 8 7 2 4 3 ]

出      願      人            富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A21612J

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/06501

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 平野 光則

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石垣 邦雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 及川 徳樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205141

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

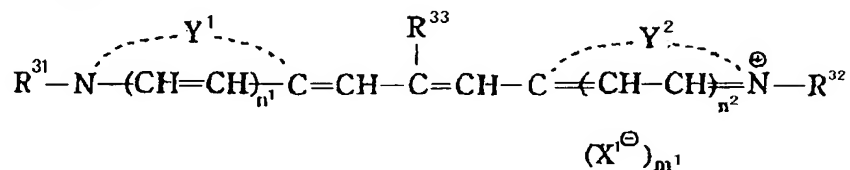
【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層と少なくとも 1 層の親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層および／または該親水性コロイド層に少なくとも 1 種のヒドラジン誘導体を含有し、該ハロゲン化銀写真感光材料中のハロゲン化銀乳剤が一般式 (I) ～ (IV) より選ばれる少なくとも 1 種の色素により分光増感されており、さらに該ハロゲン化銀写真感光材料中にベンゾトリアゾール系化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化 1】

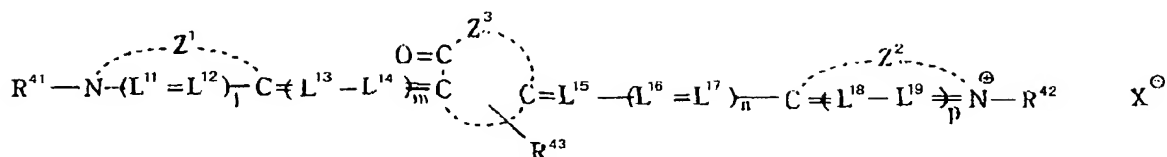
一般式 (I)



[式 (I) 中、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> は各々独立にベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの複素環は低級アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。R<sup>31</sup> および R<sup>32</sup> は各々独立に低級アルキル基、またはスルホ基もしくはカルボキシル基を有するアルキル基を表す。R<sup>33</sup> はメチル基、エチル基またはプロピル基を表す。X<sup>1</sup> はアニオンを表す。n<sup>1</sup>、n<sup>2</sup> は各々独立に 0 または 1 を表す。m<sup>1</sup> は 1 または 2 を表し、分子内塩の時は m<sup>1</sup> = 0 である。]

## 【化 2】

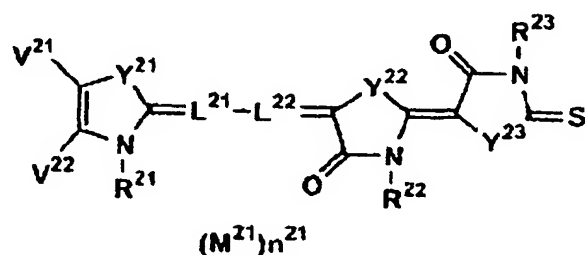
## 一般式 (II)



[式 (II) 中、 $Z^1$  および  $Z^2$  は各々独立に 5 員環または 6 員環のヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わし、 $Z^3$  は 5 員環または 6 員環の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、 $Z^3$  中の窒素原子に置換基 ( $R^{43}$ ) を有する。 $R^{41}$  および  $R^{42}$  は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基を表す。 $R^{43}$  は  $R^{41}$  および  $R^{42}$  と同義の置換基または置換アミノ基、アミド基、イミノ基、アルコキシ基およびヘテロ環基を表す。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  のうち少なくとも一つは水溶性基を表す。 $L^{11} \sim L^{19}$  は各々独立にメチン基を表し、 $m$  および  $n$  は各々独立に 0、1 または 2 および  $p$  は 0 または 1 を表す。 $X$  は対イオンを表す。]

## 【化 3】

## 一般式 (III)

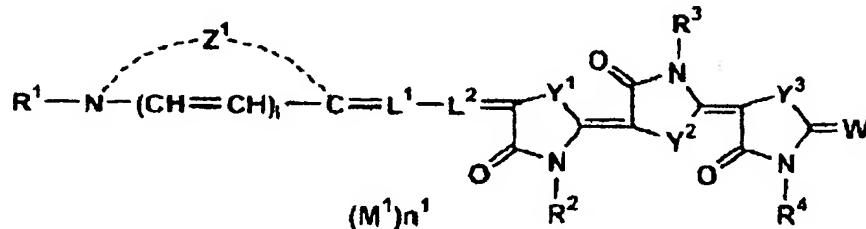


[式 (III) 中、 $Y^{21}$ 、 $Y^{22}$  および  $Y^{23}$  は各々独立に、 $-N(R^{24})-$  基、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表し、 $R^{21}$  は水可溶化基を有する炭素数 10 以下の脂肪族基を表し、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  は各々独立に、脂肪族基、アリール基または複素環基を表し、かつ、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  の少なくとも 2 つは水可溶化基を有する。 $V^{21}$  および  $V^{22}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、若しくはアリール基、または  $V^{21}$  と  $V^{22}$  が結合してアゾール環と共に縮合環を形成する基を表し、 $L^{21}$  および  $L^{22}$  は各々独立に、置換または無置換のメ

チン基を表し、 $M^{21}$ は分子内の総電荷を相殺させるに必要なイオンを表し、 $n^{21}$ は分子内の総電荷を相殺させるに必要なイオンの数を表す。]

#### 【化 4】

##### 一般式(IV)



[式(IV)中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ および $Y^3$ は各々独立に、 $-N(R^5)-$ 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、 $Z^1$ は縮合環を形成してもよい5～6員の含窒素複素環基を形成するために必要な非金属原子群を表す。 $R^1$ は水可溶化基を置換した炭素数8以下の脂肪族基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は各々独立に、脂肪族基、アリール基または複素環基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ のうちの少なくとも2つは水可溶化基を有する。 $W$ は酸素原子、硫黄原子または $=C(E^1)-(E^2)$ を表し、 $E^1$ および $E^2$ は各々独立に、電子吸引性の基を表し、 $E^1$ と $E^2$ が互いに結合してケト環または酸性の複素環を形成してもよい。 $L^1$ および $L^2$ は各々独立に、置換または無置換のメチン基を表し、 $l$ は0または1を表し、 $M^1$ は分子内の総電荷を相殺するために必要なイオンを表し、 $n^1$ は分子内の総電荷を相殺するために必要なイオンの数を表す。]

【請求項2】 前記ヒドラジンの含有量が $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 前記分光増感色素が水に0.05質量%以上溶解することを特徴とする請求項1および請求項2のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 前記ハロゲン化銀乳剤層と支持体の間にゼラチン層を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 前記ハロゲン化銀写真感光材料の塗布銀量が $3.0 \text{g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

**【発明の詳細な説明】****【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ハロゲン化銀写真感光性材料に関し、特に写真製版用に用いられるイメージセッターと自動現像機を用いて処理される超硬調ハロゲン化銀写真感光性材料に関する。

**【 0 0 0 2 】****【従来の技術】**

写真感光材料の露光方法の一つに、原図を走査し、その画像信号に基づいてハロゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画像を形成するいわゆるスキャナー方式による画像形成方法が知られており、これらの露光装置の光源として、H e N e レーザー (633nm)、赤色半導体レーザー (670nm～680nm)、L E D (660～680nm) が広く普及している。さらにスキャナーからフィルムに出力した後、返し工程を経ずに直接刷版に焼き付けるケースやソフトなビームプロファイルを有するスキャナー光源に対しては超硬調な特性を有するスキャナー感光材料が求められている。また、スキャナー工程においてはその工程短縮および高解像度化、また光源寿命の延長のため高感度な感光材料が必要となる。

**【 0 0 0 3 】**

また、H e N e 等の光源に対し、高感でかつ残色の少ない増感色素として、従来より多くの特許が開示されている。例えば、三核シアニン類（例えば、特許文献1～5参照）、三核メロシアニン類（例えば、特許文献6，7参照）、トリメチンシアニン類（例えば、特許文献8，9参照）、テトラメチンメロシアニン類（例えば、特許文献10参照）が挙げられる。また、上記の増感色素とヒドラジン誘導体を組み合わせた感光材料についても開示されている（例えば、特許文献11～14参照）。

**【 0 0 0 4 】**

上記の感光材料の現像処理においては、迅速性、簡易性、取り扱いの観点から、自動現像機が使用されることが多くなっている。近年、現像処理の低補充化、

迅速化や感光材料の低銀量化の要求がますます強くなってきているが、これらの要求を満たすためには、現像液の活性を上げることが一つの手段である。黒白感光材料の処理においては現像主薬の濃度を高くすることで活性を上げられるが、空気酸化による劣化が著しい。また、感光材料の膜厚（たとえば保護層）を薄くすることも迅速処理に有効である。しかしながら、低銀量感光材料で迅速処理を行うと処理後の残色と言う問題と写真性変動（網%変動や濃度低下）が大きくなると言う問題がある。

**【 0 0 0 5 】**

【特許文献 1】 特開昭 6 2 - 1 5 7 0 5 7 号公報

【特許文献 2】 特開平 1 - 4 7 4 4 9 号公報

【特許文献 3】 特開平 3 - 2 5 9 1 3 5 号公報

【特許文献 4】 特開平 2 - 1 6 1 4 2 4 号公報

【特許文献 5】 特開平 4 - 3 1 8 5 4 2 号公報

【特許文献 6】 特開平 3 - 1 7 1 1 3 5 号公報

【特許文献 7】 特開平 5 - 2 2 4 3 3 0 号公報

【特許文献 8】 特開平 2 - 2 9 7 5 4 1 号公報

【特許文献 9】 特開平 4 - 5 7 0 4 6 号公報

【特許文献 1 0】 特開平 7 - 2 8 7 3 3 8 号公報

【特許文献 1 1】 特開平 7 - 2 8 7 3 3 8 号公報

【特許文献 1 2】 特開平 6 - 1 9 4 7 7 1 号公報

【特許文献 1 3】 特許第 2 9 2 6 4 5 3 号公報

【特許文献 1 4】 特許第 3 0 8 6 9 8 3 号公報

**【 0 0 0 6 】****【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明の目的は、H e N e レーザー、赤色半導体レーザー、L E D を光源とするスキャナー、イメージセッターに適するハロゲン化銀写真感光材料であって、銀量を下げて長期にランニングしても残色性に優れ、安定した写真性能を得ることができるハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

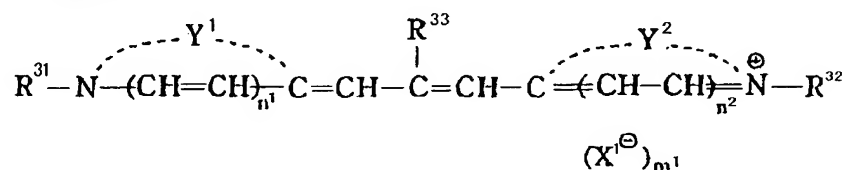
**【 0 0 0 7 】**

## 【課題を解決するための手段】

支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層と少なくとも 1 層の親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層および／または該親水性コロイド層に少なくとも 1 種のヒドラジン誘導体を含有し、該ハロゲン化銀写真感光材料中のハロゲン化銀乳剤が一般式 (I) ~ (IV) より選ばれる少なくとも 1 種の色素により分光増感されており、さらに該ハロゲン化銀写真感光材料中にベンゾトリアゾール系化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により問題を解決しうる事を見出した。

## 【化 5】

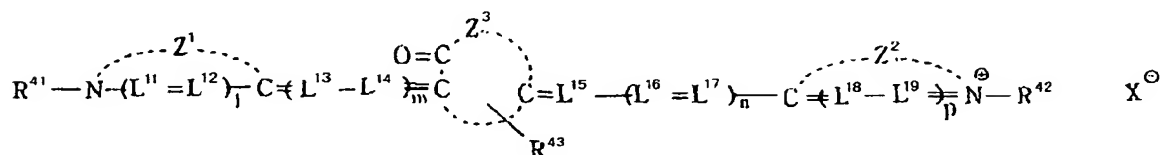
## 一般式 (I)



[式 (I) 中、Y<sup>1</sup>および Y<sup>2</sup>は各々独立にベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの複素環は低級アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。R<sup>31</sup>および R<sup>32</sup>は各々独立に低級アルキル基、またはスルホ基もしくはカルボキシル基を有するアルキル基を表す。R<sup>33</sup>はメチル基、エチル基またはプロピル基を表す。X<sup>1</sup>はアニオンを表す。n<sup>1</sup>、n<sup>2</sup>は各々独立に 0 または 1 を表す。m<sup>1</sup>は 1 または 2 を表し、分子内塩の時は m<sup>1</sup>=0 である。]

## 【化 6】

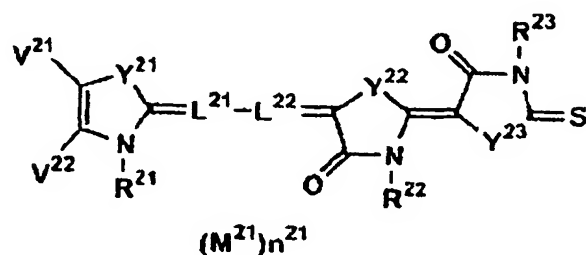
## 一般式 (II)



[式 (I I) 中、 $Z^1$  および  $Z^2$  は各々独立に 5 員環または 6 員環のヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わし、 $Z^3$  は 5 員環または 6 員環の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、 $Z^3$  中の窒素原子に置換基 ( $R^{43}$ ) を有する。 $R^{41}$  および  $R^{42}$  は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基を表す。 $R^{43}$  は  $R^{41}$  および  $R^{42}$  と同義の置換基または置換アミノ基、アミド基、イミノ基、アルコキシ基およびヘテロ環基を表す。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$  および  $R^{43}$  のうち少なくとも一つは水溶性基を表す。 $L^{11} \sim L^{19}$  は各々独立にメチン基を表し、 $m$  および  $n$  は 0、1 または 2 および  $p$  は 0 または 1 を表す。 $X$  は対イオンを表す。]

### 【化 7】

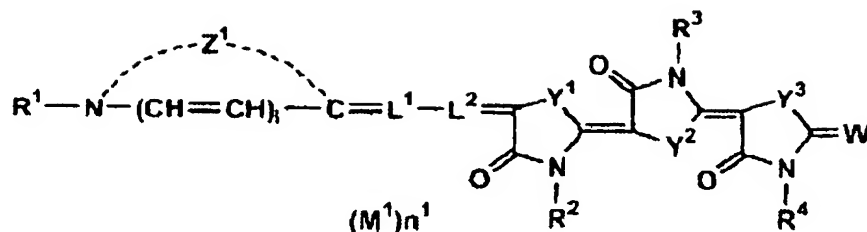
#### 一般式(III)



[式 (I I I) 中、 $Y^{21}$ 、 $Y^{22}$  および  $Y^{23}$  は各々独立に、 $-N(R^{24})-$  基、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表し、 $R^{21}$  は水可溶化基を有する炭素数 10 以下の脂肪族基を表し、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  は各々独立に、脂肪族基、アリール基または複素環基を表し、かつ、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  の少なくとも 2 つは水可溶化基を有する。 $V^{21}$  および  $V^{22}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、若しくはアリール基、または  $V^{21}$  と  $V^{22}$  が結合してアゾール環と共に縮合環を形成する基を表し、 $L^{21}$  および  $L^{22}$  は各々独立に、置換または無置換のメチン基を表し、 $M^{21}$  は分子内の総電荷を相殺させるに必要なイオンを表し、 $n^{21}$  は分子内の総電荷を相殺させるに必要なイオンの数を表す。]

## 【化 8】

## 一般式(IV)



〔式 (I V) 中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>およびY<sup>3</sup>は各々独立に、-N (R<sup>5</sup>) -、酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、Z<sup>1</sup>は縮合環を形成してもよい 5～6 員の含窒素複素環基を形成するに必要な非金属原子群を表す。R<sup>1</sup>は水可溶化基を置換した炭素数 8 以下の脂肪族基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は各々独立に、脂肪族基、アリール基または複素環基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>のうちの少なくとも 2 つは水可溶化基を有する。Wは酸素原子、硫黄原子または=C (E<sup>1</sup>) - (E<sup>2</sup>) を表し、E<sup>1</sup>およびE<sup>2</sup>は各々独立に、電子吸引性の基を表し、E<sup>1</sup>とE<sup>2</sup>が互いに結合してケト環または酸性の複素環を形成してもよい。L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>は各々独立に、置換または無置換のメチン基を表し、l は 0 または 1 を表し、M<sup>1</sup>は分子内の総電荷を相殺するに必要なイオンを表し、n<sup>1</sup>は分子内の総電荷を相殺するに必要なイオンの数を表す。〕

## 【0008】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料では、前記ヒドラジンの含有量が $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 以上であり、前記分光増感色素が水に 0.05 質量%以上溶解し、前記ハロゲン化銀乳剤層と支持体の間にゼラチン層を有することが好ましい。さらに、前記ハロゲン化銀写真感光材料の塗布銀量が $3.0 \text{g/m}^2$ 以下であることも好ましい。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下において、本発明のハロゲン化銀写真感光材料について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。



## 【0010】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料では、ハロゲン化銀乳剤が一般式 (I) ~ (IV) より選ばれる少なくとも 1 種の色素により分光増感されている点に 1 つの特徴がある。

一般式 (I) について詳細に説明する。一般式 (I) 中、 $Y^1$  および  $Y^2$  は各々独立にベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環、またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの複素環は低級アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  は各々独立に低級アルキル基、スルホ基もしくはカルボキシ基を有するアルキル基を表す。 $R^{33}$  はメチル基、エチル基、プロピル基を表す。 $X^1$  はアニオンを表す。 $n^1$ 、 $n^2$  は各々独立に 0 または 1 を表す。 $m^1$  は 1 または 2 を表し、分子内塩の時は  $m^1 = 0$  である。

## 【0011】

以下に一般式 (I) についてさらに詳しく説明する。

一般式 (I) において  $Y^1$  および  $Y^2$  は各々独立にベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの複素環は低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）、ヒドロキシル基、アリール基（例えばフェニル基）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）等で置換されていてもよい。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  は低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、スルホ基を有するアルキル基（例えば  $\beta$ -スルホエチル基、 $\gamma$ -スルホプロピル基、 $\gamma$ -スルホブチル基、 $\delta$ -スルホブチル基、スルホアルコキシアルキル基〔例えばスルホエトキシエチル基、スルホプロポキシエチル基〕等）、カルボキシ基を有するアルキル基（例えば  $\beta$ -カルボキシエチル基、 $\gamma$ -カルボキシプロピル基、 $\gamma$ -カルボキシブチル基、 $\delta$ -カルボキシブチル基）を表す。 $R^{33}$  はメチル基、エチル基、プロピル基を表す。 $X^1$  はシアニン色素に通常用いられるアニオン（例えばハロゲンイオン、

ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等)を表す。 $m^1$ は1または0を表し、分子内塩のときは $m^1=0$ を表す。

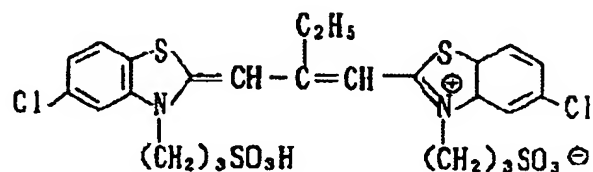
## 【0012】

一般式 (I) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明で用いることができる化合物は以下の化合物に限定されるものではない。

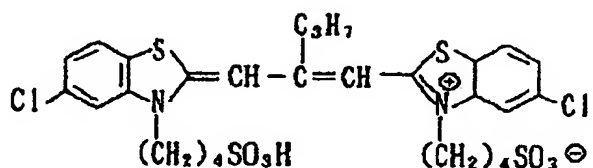
## 【0013】

## 【化9】

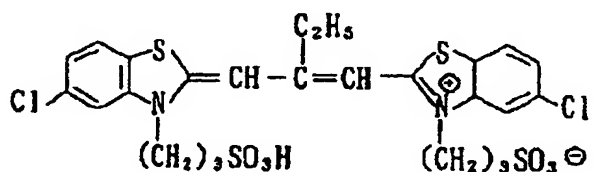
I-1



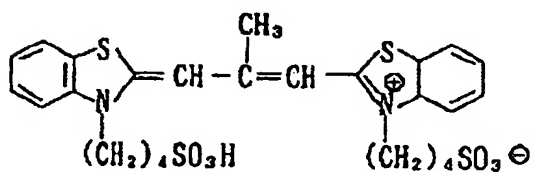
I-2



I-3



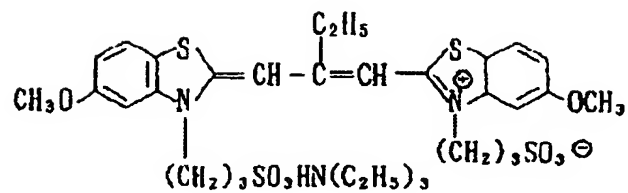
I-4



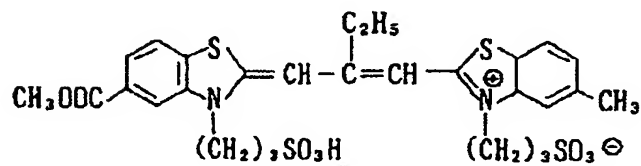
## 【0014】

【化 10】

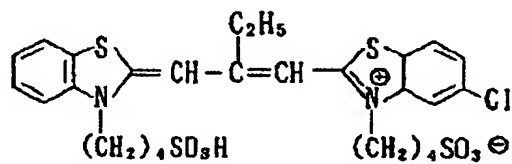
I - 5



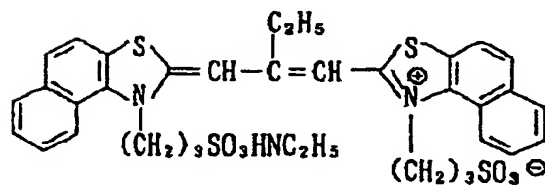
I - 6



I - 7



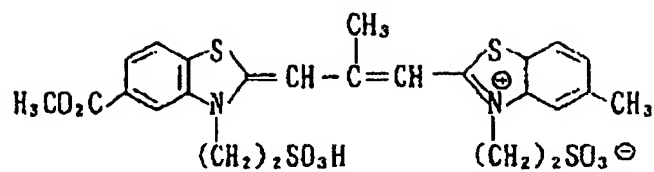
I - 8



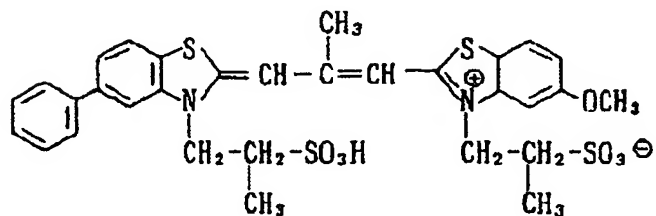
【0015】

## 【化 1 1】

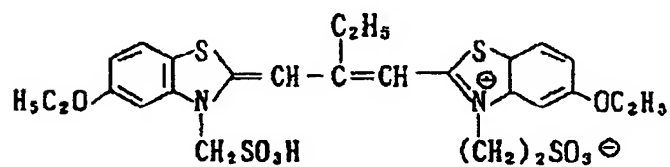
I-9



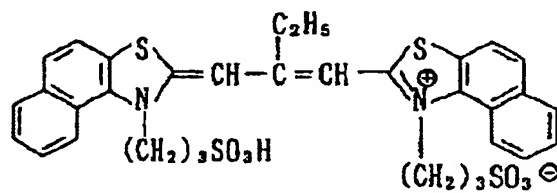
I-10



I-11



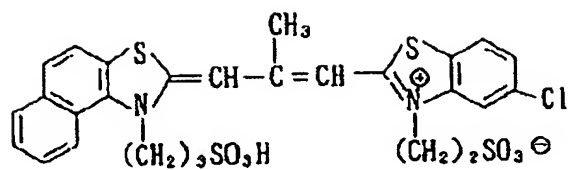
I-12



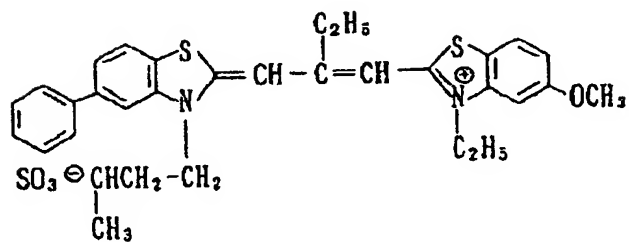
## 【0016】

## 【化 1 2】

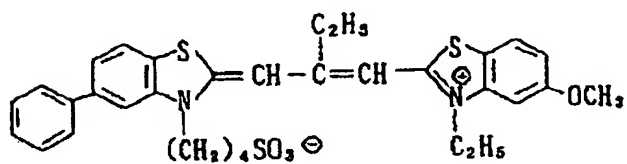
I-13



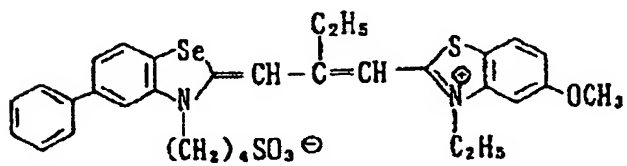
I-14



I-15



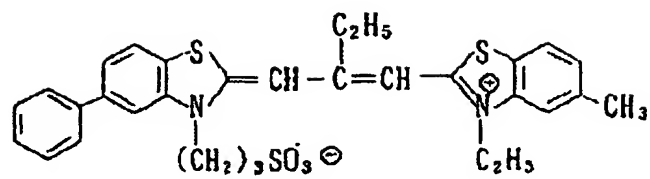
I-16



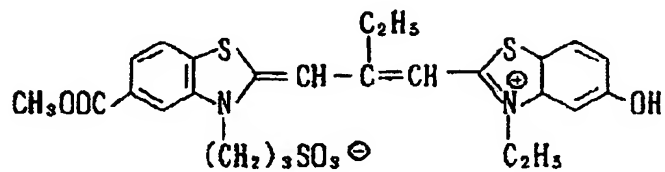
## 【0017】

## 【化 13】

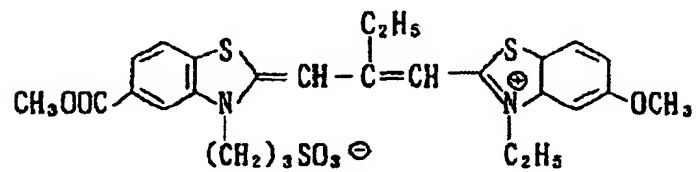
I-17



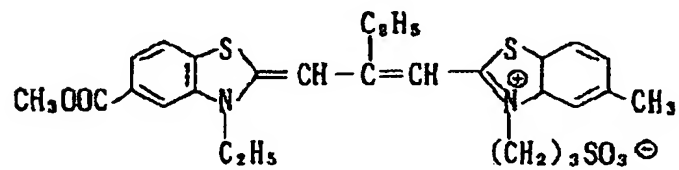
I-18



I-19



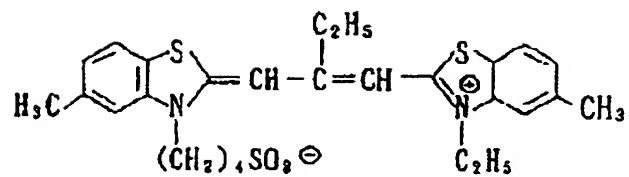
I-20



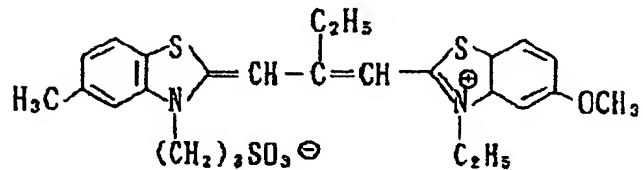
## 【0018】

【化 14】

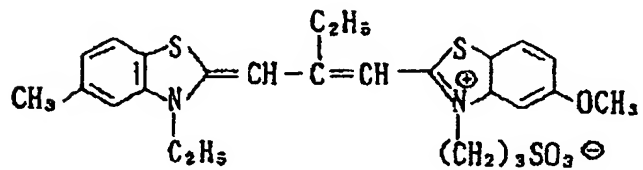
I-21



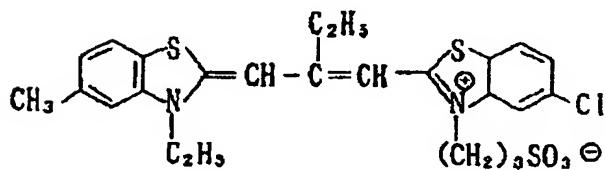
I-22



I-23



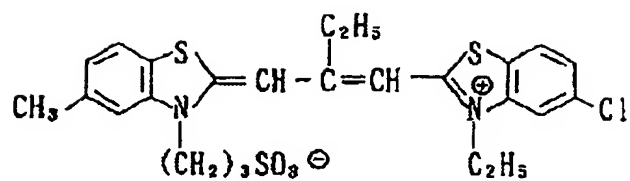
I-24



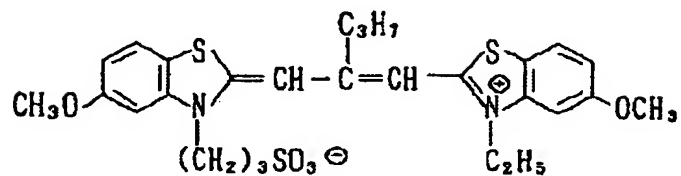
【0019】

【化 15】

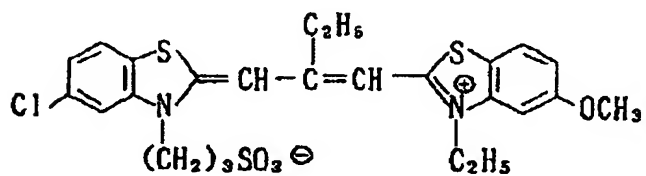
I-25



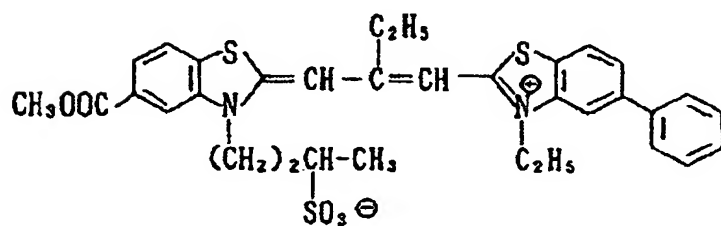
I-26



I-27



I-28

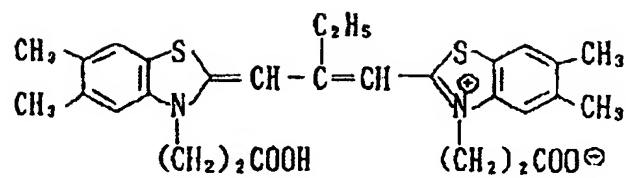


【0020】

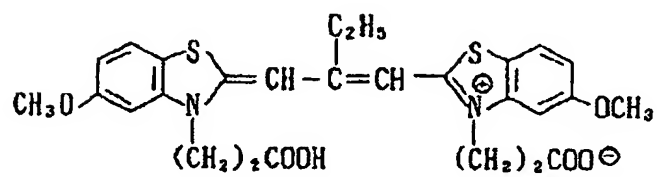


【化 1 6】

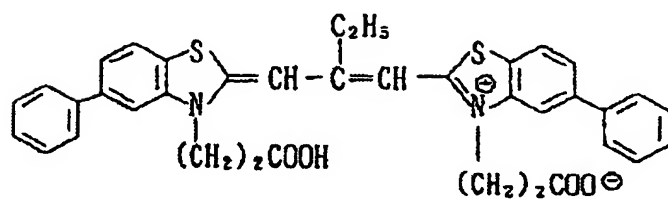
I - 29



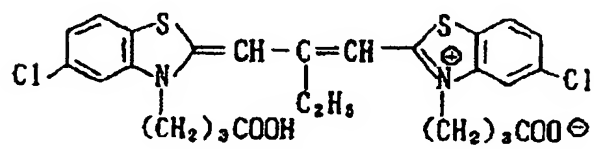
I - 30



I-31



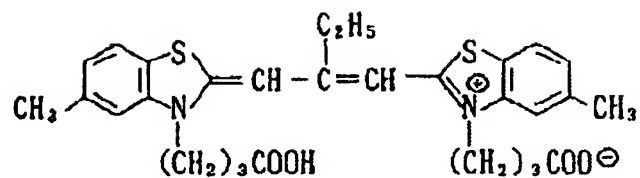
I - 32



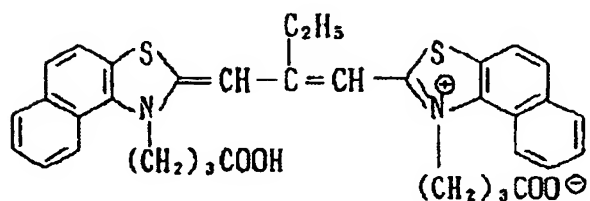
**【 0 0 2 1 】**

【化 17】

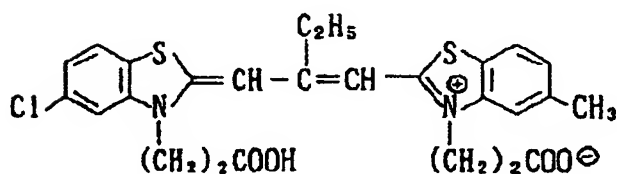
I-33



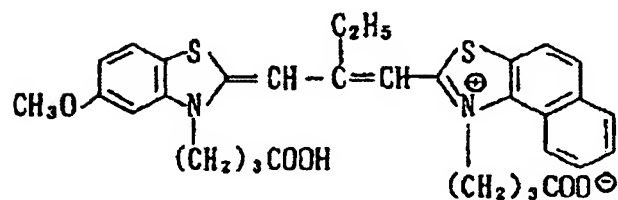
I-34



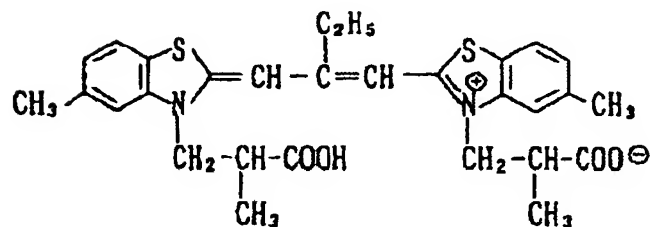
I-35



I-36



I-37



【0022】

続いて一般式 (II) について詳細に説明する。一般式 (II) 中、 $Z^1$  および  $Z^2$

は各々独立にヘテロ環を完成するに必要な原子群を表し、 $Z^3$ は含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、 $Z^3$ 中の窒素原子に置換基 ( $R^{43}$ ) を有する。 $R^{41}$ および $R^{42}$ は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基を表す。 $R^{43}$ は $R^{41}$ および $R^{42}$ と同義の置換基または置換アミノ基、アミド基、イミノ基、アルコキシ基およびヘテロ環基を表す。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ のうち少なくとも一つは水溶性基を表す。

#### 【0023】

$L^{11} \sim L^{19}$ は各々独立にメチン基を表し、 $m$ および $n$ は各々独立に0、1または2で、 $l$ および $p$ は各々独立に0または1を表す。 $X$ は対イオンを表す。

#### 【0024】

上記一般式 (II) の $Z^1$ 、 $Z^2$ で構成される複素環としては、例えばオキサゾリン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ナフトオキサゾール、チアゾリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、セレナゾリン、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、テルラゾール、ベンゾテルラゾール、ピリジン、キノリン、ベンゾキノリン、インレニン、ベンゾインドレニン、ベンゾイミダゾール、ピロリン環などが挙げられる。

#### 【0025】

これらの複素環には公知の置換基が置換されていてもよく、例えばアルキル、アルコキシ、アリアル、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコシカルボニル、ハロゲンなどが挙げられる。

#### 【0026】

$Z^3$ によって形成される5員または6員の含窒素複素環は、好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2, 4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキシ基、またはチオキシ基を除いたものであり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキシ基、またはチオキシ基を除いたものであり、特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-

オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、またはチオキソ基を除いたものである。

#### 【0027】

上記一般式 (II) の  $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$  が表すアルキル基としては炭素数 1 ~ 6 のものが好ましく、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。アルキル基は置換基を有していてもよく、例えばメチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、アリル、トリフルオロメチル、 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アセトキシメチル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル、 $\beta$ -メトキシエチル、 $\gamma$ -メトキシプロピル、 $\beta$ -ベンゾイルオキシエチル、 $\gamma$ -スルホプロピル、 $\delta$ -スルホブチルなどが挙げられる。

#### 【0028】

アルケニル基としては例えばアリル基、アラルキル基としては例えばベンジル、フェネチル、スルホベンジルなど、アリール基としては例えばフェニル、トリル、クロロフェニル、スルホフェニルなどが挙げられる。

#### 【0029】

さらに  $R^{43}$  で表されるうちの窒素原子あるいは酸素原子に結合する基としては、例えばアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アシル、アルキルスルホニル、ヘテロ環などが挙げられ、二重結合で接続していてもよく、環を形成してもよい。これら  $R^{43}$  としても例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-メチルアニリノ、1-ピペリジノ、1-モルホリノ、N-メチル-2-ピリジノアミノ、ベンジリデンイミノ、ジベンジルアミノ、N-アセチルメチルアミノ、ベンジルアミノ、アセトアミノ、N-メチルスルホニルアミノ、N-メチルウレイド、3-メチルベンゾチアゾリデンイミノなど、アルコキシ基として例えばメトキシ、エトキシ基などである。

#### 【0030】

ただし、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$  のうち少なくとも一つは、少なくとも 1 つの水溶性基を有する。ここに水溶性基とは、スルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アンモニオ基、スルホンアミド基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基、活性メ

チン基、またはこれらの基を含む置換基を表し、好ましくはスルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、アミノ基等の基が挙げられる。

【0031】

Xで表される対イオンとしては、分子内塩を形成することができる場合にはXは依存せず、分子内に2個の酸性基（スルホ、サルフェイト、カルボキシル等）が存在しているときにはアルカリ金属原子、有機アンモニウム等のカチオンを表す。L<sup>11</sup>～L<sup>19</sup>は各々独立にメチン基を表し、アルキル、アリール、アルコキシなどが置換されていてもよい。

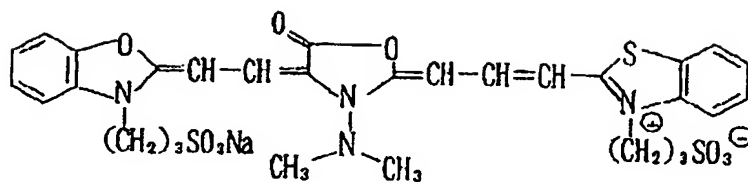
【0032】

以下、本発明の一般式（I I）で表される具体的化合物例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

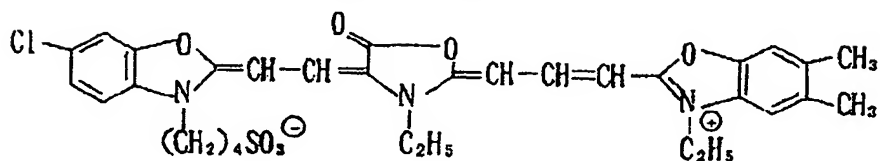
【0033】

【化 18】

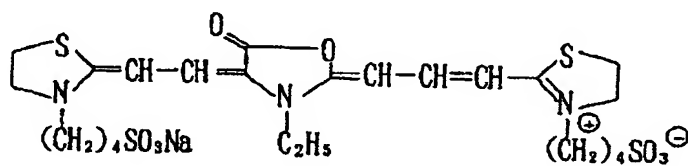
II-1



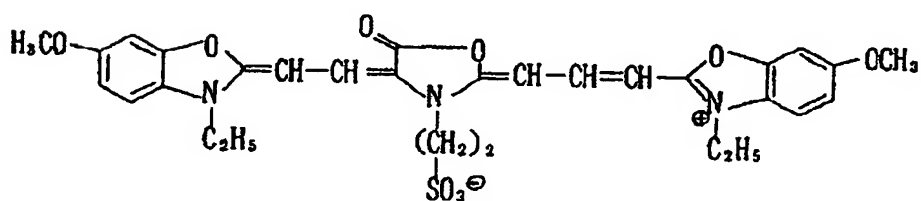
II-2



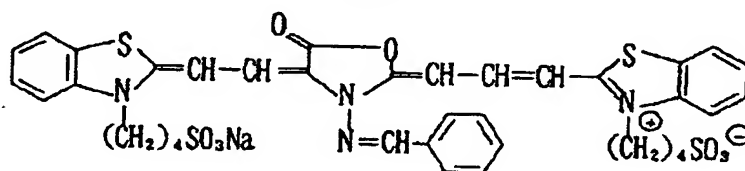
II-3



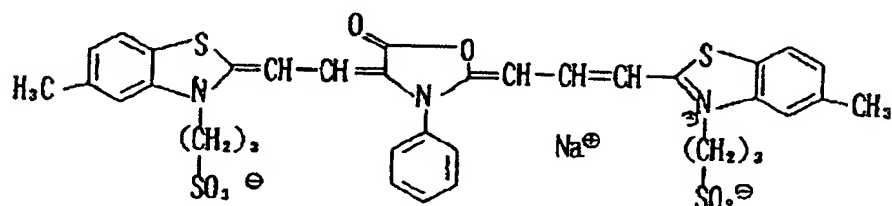
II-4



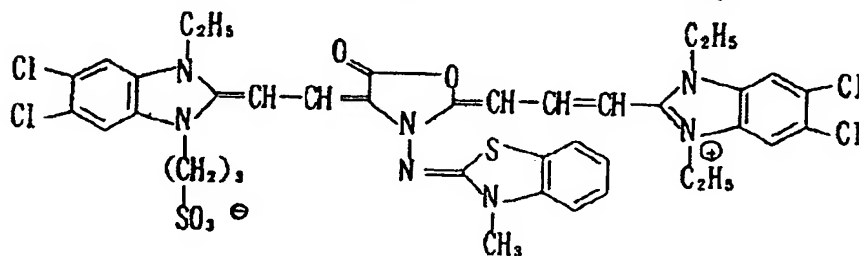
II-5



II-6

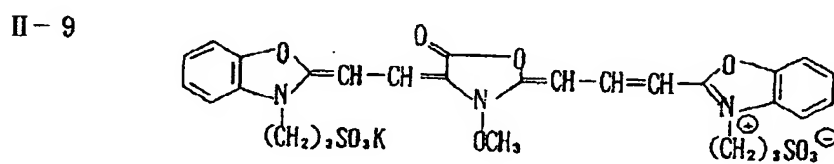
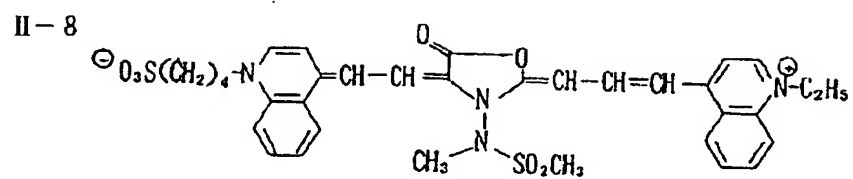


II-7



【0034】

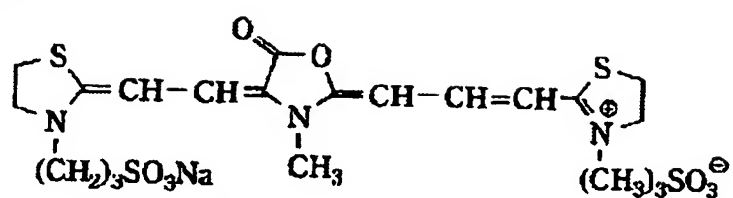
【化 19】



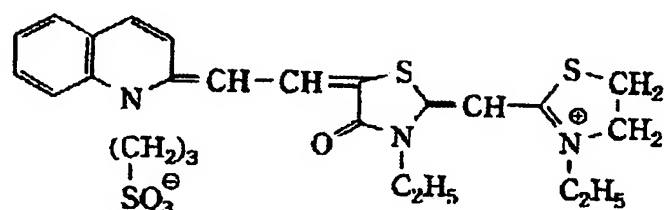
【0035】

【化 20】

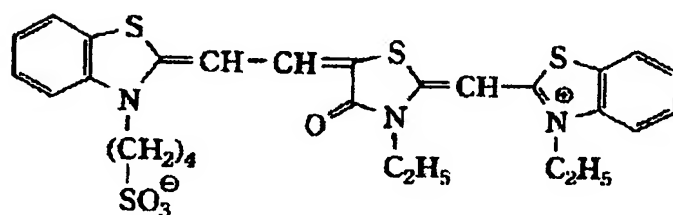
II-10



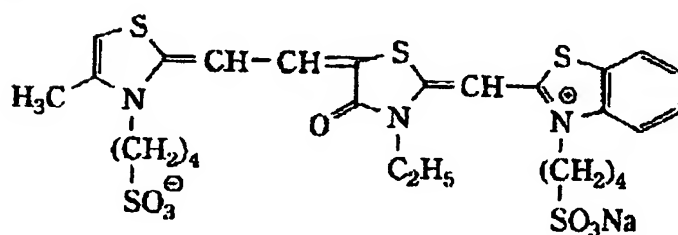
II-11



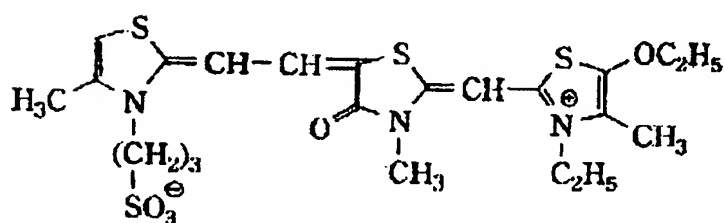
II-12



II-13



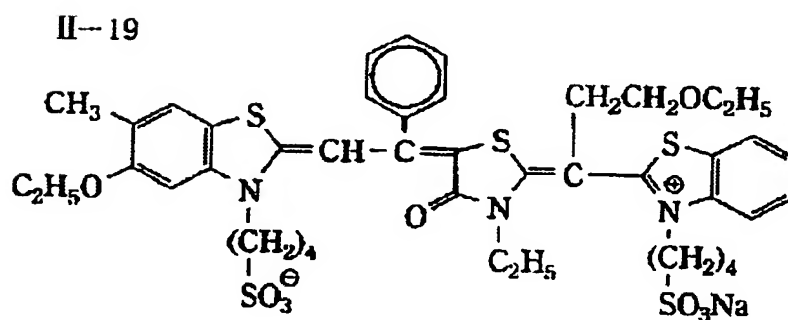
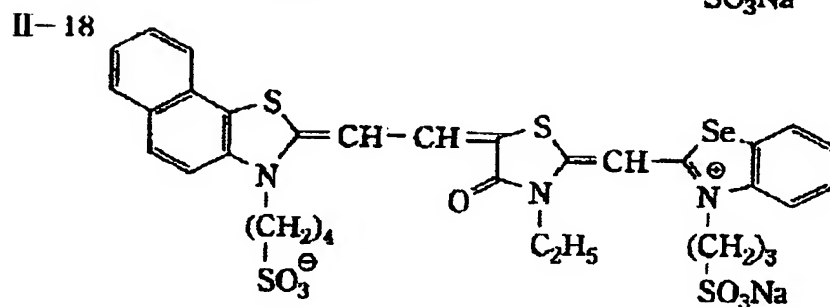
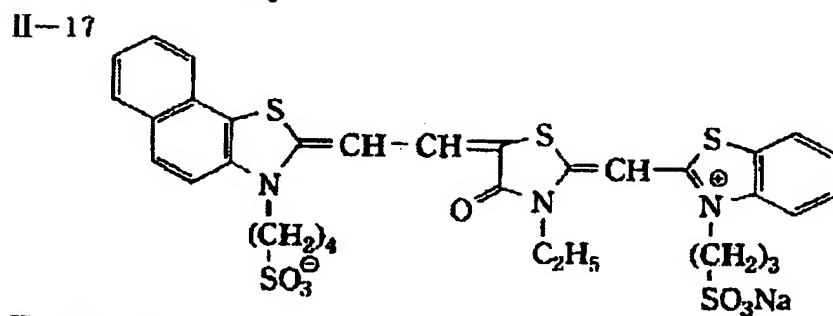
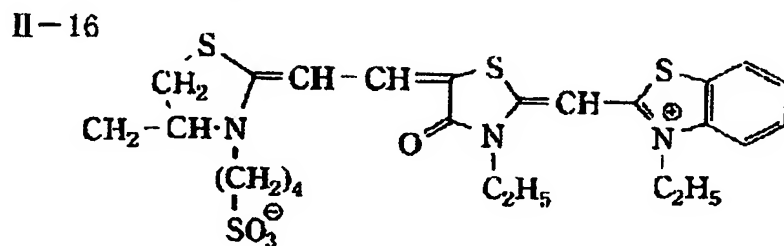
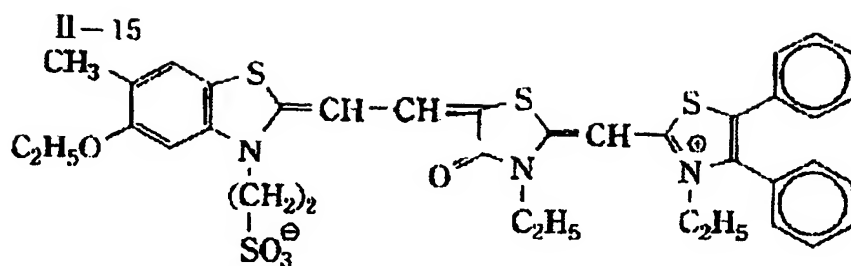
II-14



【0036】



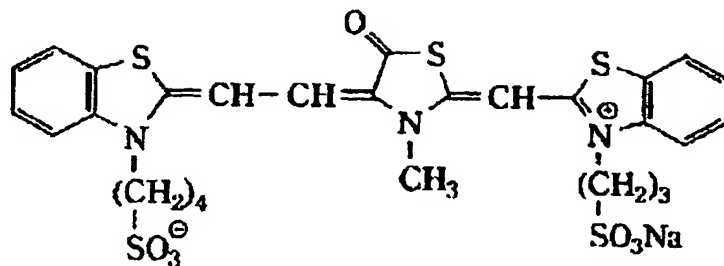
【化 2 1】



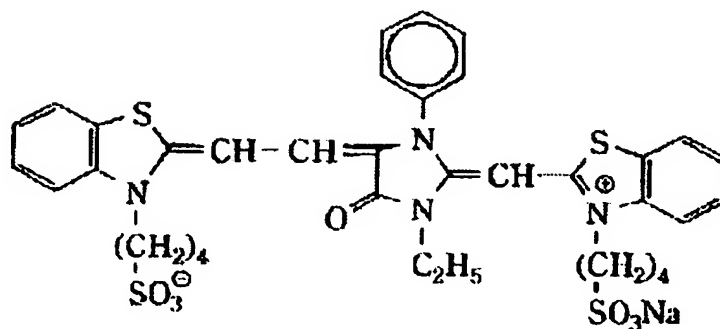
【0037】

【化 2 2】

II-20



II-21



【0038】

上記一般式 (I) および (II) で表わされる化合物は、エフ・エム・ハーマー (F.M.Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds) (ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons 社、ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、デー・エム・スターマー (D.M.Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー -- (Heterocyclic Compounds---Special topics in heterocyclic chemistry ---)」第18章、第14節、第482～515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク、ロンドン (1977年刊)、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」(2nd.Ed.vol. IV, partB, 1977年刊) 第15章、第369～422頁 (2nd.Ed.vol. IV, partB, 1985年刊)、第15章、第267～296頁、エルスバイヤー・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、などに記載の方法

に基づいて合成することができる。

#### 【0039】

次に、一般式 (III) で表される増感色素について詳述する。一般式 (III) において、Y<sup>21</sup>、Y<sup>22</sup>およびY<sup>23</sup>は各々独立に、-N (R<sup>24</sup>) -基、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す。

#### 【0040】

R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>に置換する水可溶化基としては、例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、スルファート基、スルフィノ基等の各酸基が挙げられる。

#### 【0041】

R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>で表される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1～10の分岐或は直鎖のアルキル基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ペンチル、イソブチル等）、炭素原子数3～10のアルケニル基（例えば、3-ブテニル、2-プロペニル等）或は炭素原子数3～10のアラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル等）が挙げられる。

#### 【0042】

R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられ、複素環基としては例えば、ピリジル基（2-、4-）、フリル基（2-）、チエニル基（2-）、スルホラニル基、テトラヒドロフリル基、ピペリジニル基等が挙げられる。

#### 【0043】

R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>の各基は、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等）、シアノ基、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-テトラメチレンカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N, N-3-オキサペンタメチレンアミノスルホニル基等）、メタンスルホニル基、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等

)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)等の置換基で置換されていてもよい。

#### 【0044】

水可溶化基を置換した脂肪族基の具体的例として、カルボキシメチル、スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチル、スルホペンチル、3-スルホブチル、6-スルホ-3-オキサヘキシル、 $\omega$ -スルホプロポキシカルボニルメチル、 $\omega$ -スルホプロピルアミノカルボニルメチル、3-スルフィノブチル、3-ホスフォプロピル、4-スルホ-3-ブテニル、2-カルボキシ-2-プロペニル、*o*-スルホベンジル、*p*-スルホフェネチル、*p*-カルボキシベンジル等の各基があり、水可溶化基を置換したアリール基の具体的例として、*p*-スルホフェニル基、*p*-カルボキシフェニル基等の各基があり、水可溶化基を置換した複素環基の具体的例として、4-スルホチエニル基、5-カルボキシピリジル基等の各基がある。

#### 【0045】

V<sup>21</sup>およびV<sup>22</sup>で表されるアルキル基としては、直鎖または分岐の基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、*tert*-ブチル、イソブチル、*tert*-ペンチル、ヘキシル等)が挙げられる。V<sup>21</sup>およびV<sup>22</sup>で表されるアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等)が挙げられる。

#### 【0046】

V<sup>21</sup>およびV<sup>22</sup>で表されるアリール基としては、任意の位置に置換基を有していてもよく、例えばフェニル、*p*-トリル、*p*-ヒドロキシフェニル、*p*-メトキシフェニル等が挙げられる。V<sup>21</sup>およびV<sup>22</sup>が互いに結合してアゾール環と共に形成する縮合環としては例えば、ベンゾオキサゾール、4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンゾオキサゾール、ナフト[1, 2-*d*]オキサゾール、ナフト[2, 3-*d*]オキサゾール、ベンゾチアゾール、4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンゾチアゾール、ナフト[1, 2-*d*]チアゾール、ナフト[2, 3-*d*]チアゾール、ベンゾセレナゾール、ナフト[1, 2-*d*]セレナゾール等の縮合環が挙げられる。

#### 【0047】

V<sup>21</sup>およびV<sup>22</sup>で表した前述の置換基および形成される縮合環上には任意の位置に置換基を有していてもよく、例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の無置換アルキル各基、2-メトキシエトキシ、ベンジルオキシ等の置換アルコキシ各基）、ヒドロキシ基、シアノ基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、トリルオキシ等の置換、無置換の各基）、またはアリール基（例えば、フェニル、p-クロロフェニル等の置換、無置換の各基）、スチリル基、複素環基（例えば、フリル、チエニル等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-エチルカルバモイル等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アシル基（例えばアセチル、ベンゾイル等）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンイルアミド、ベンゼンスルホンアミド等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、p-トルエンスルホニル等）カルボキシ基等の任意の基が挙げられる。

#### 【0048】

L<sup>21</sup>およびL<sup>22</sup>で表されるメチン基の炭素原子に置換される基としては、例えば低級アルキル基（例えば、メチル、エチル等）、フェニル基（例えば、フェニル、カルボキシフェニル等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ等の各基）アラルキル（例えば、ベンジル等の基）等の基がある。

#### 【0049】

M<sup>21</sup>はカチオンまたは酸アニオンを表し、カチオンの具体例としてはプロトン、有機アンモニウムイオン（例えばトリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等）、無機カチオン（例えばリチウム、ナトリウム、カルシウム等）が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えばハロゲンイオン（例えば塩素イオン、臭素イオン、碘素イオン等）、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ素イオン等が挙げられる。n<sup>21</sup>は分子内塩を形成して分子内の総電荷が相殺される場合は0となる。

#### 【0050】

一般式 (III) において、 $R^{21}$  がスルホ基で置換されたアルキル基であり、 $R^2$ 、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  のいずれか少なくとも 2 つの基がカルボキシメチルであるものが好ましい。

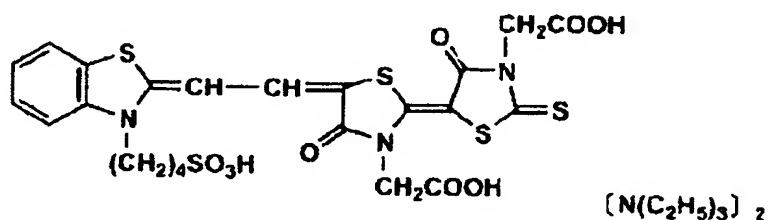
【0051】

次に、一般式 (III) で表される増感色素の具体例を以下に示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらの化合物に限定されるものではない。

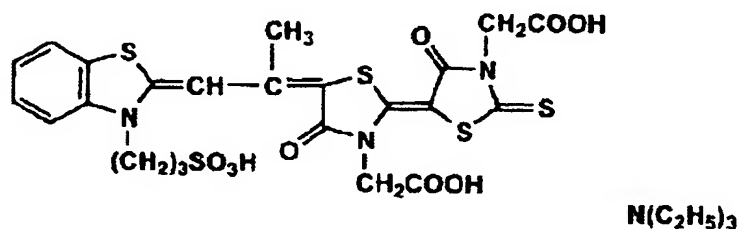
【0052】

【化23】

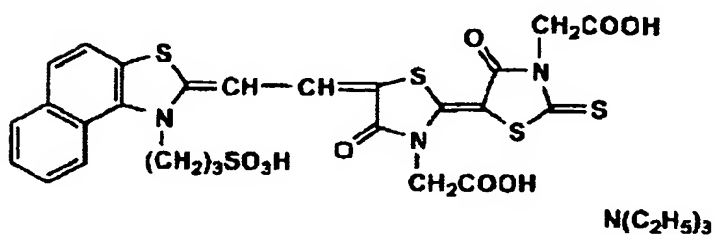
Ⅲ-1



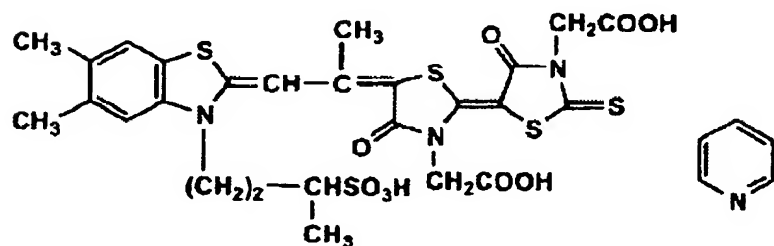
Ⅲ-2



Ⅲ-3



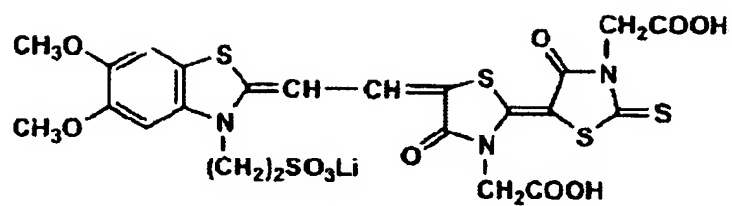
Ⅲ-4



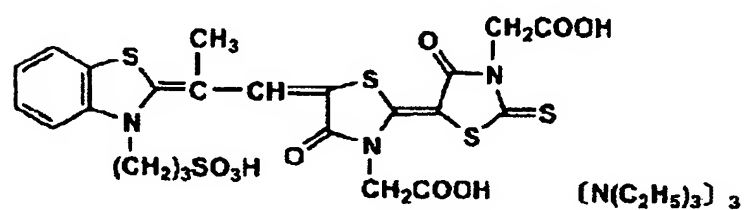
【0053】

【化24】

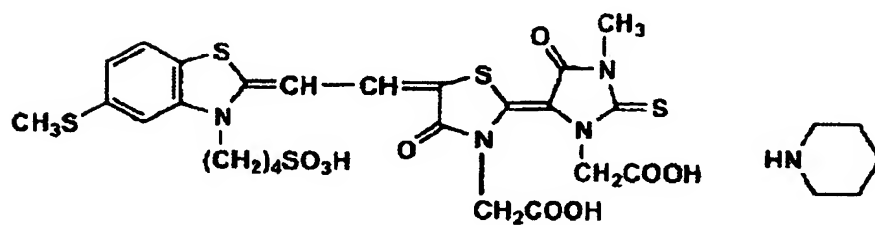
III-5



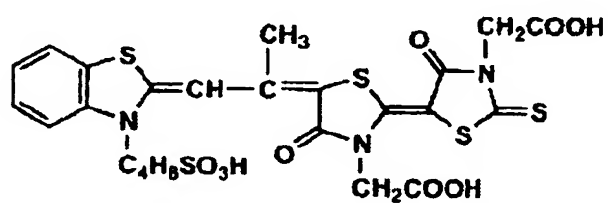
III-6



III-7



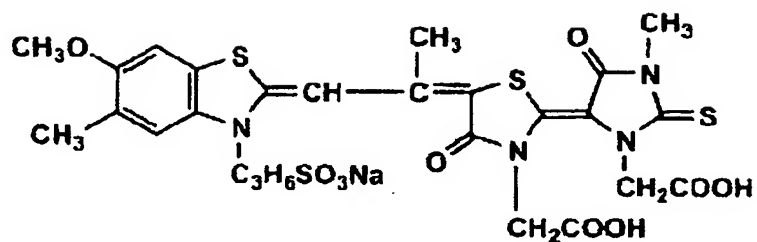
III-8



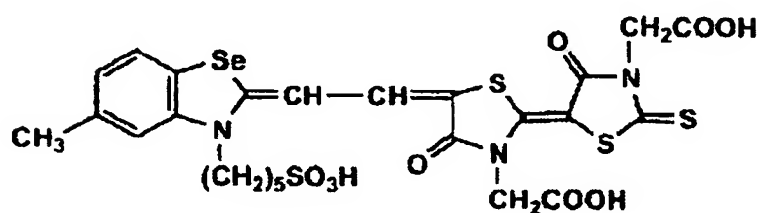
【0054】

【化 25】

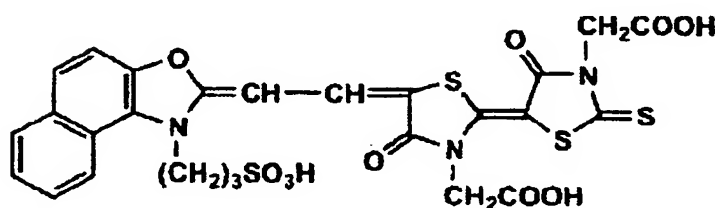
Ⅲ-9



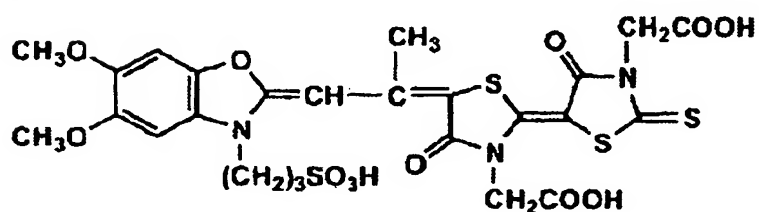
Ⅲ-10



Ⅲ-11

 $N(C_2H_5)_3$ 

Ⅲ-12

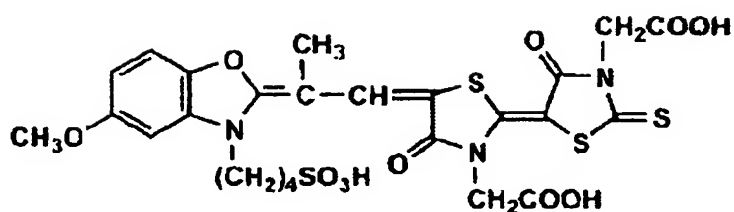
 $N(C_2H_5)_3$ 

【0055】

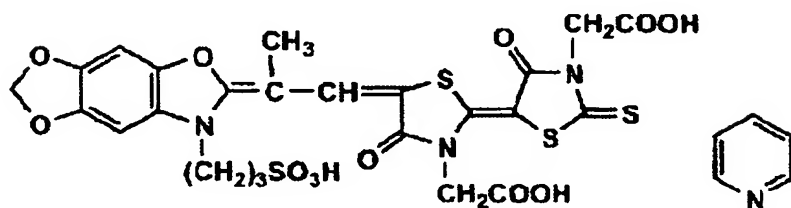


【化 26】

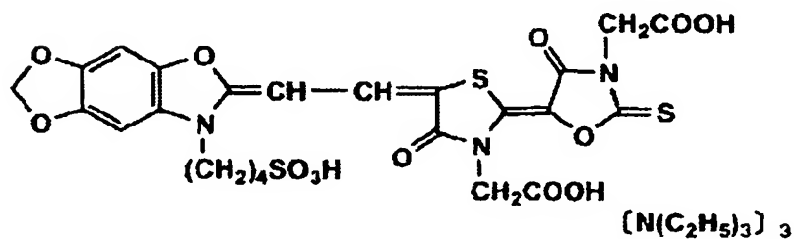
III-13



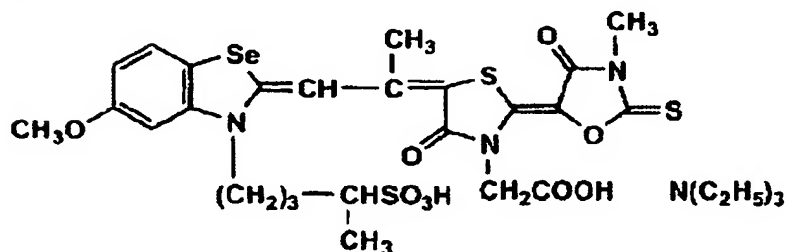
III-14



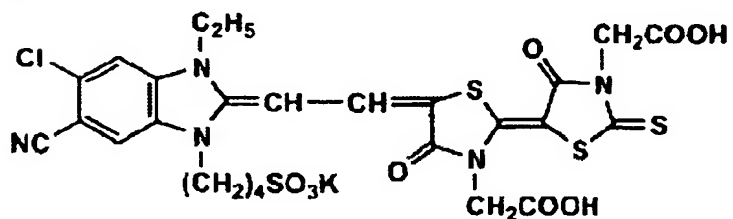
III-15



III-16



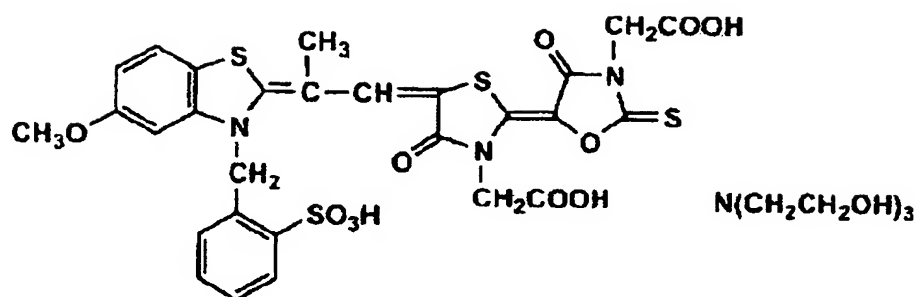
III-17



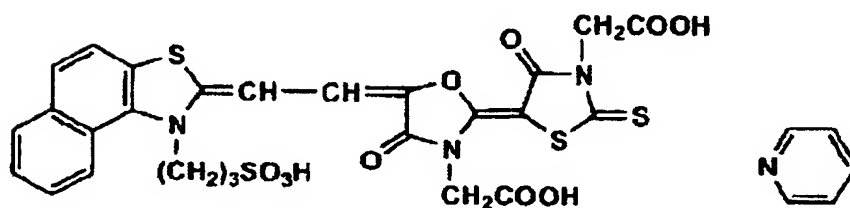
【0056】

【化 27】

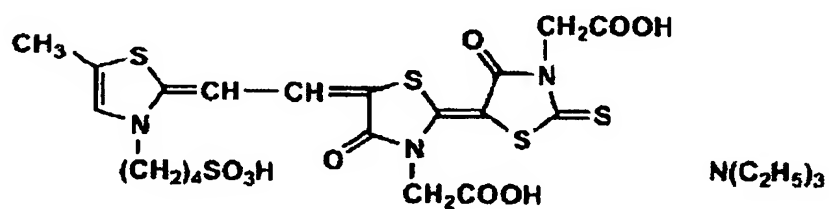
Ⅲ-18



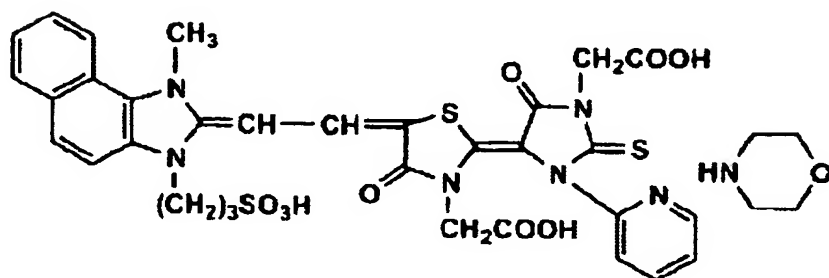
Ⅲ-19



Ⅲ-20



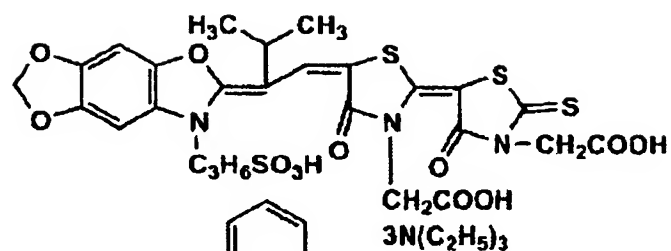
Ⅲ-21



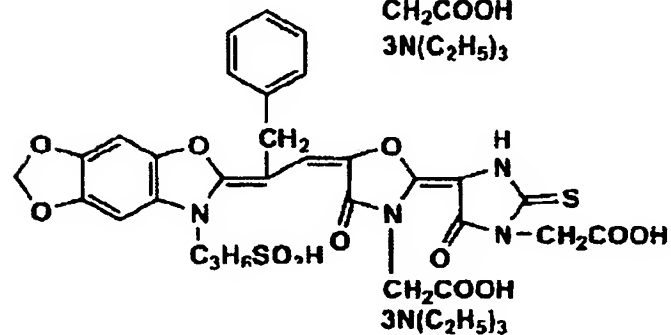
【0057】

【化 28】

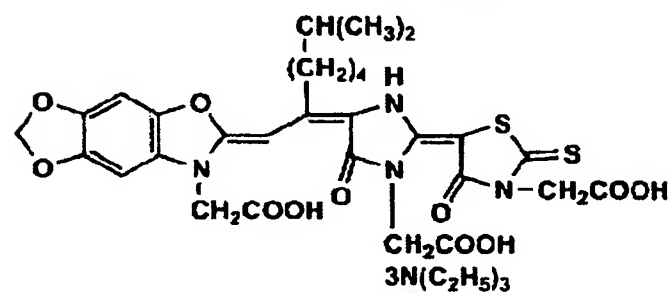
Ⅲ-22



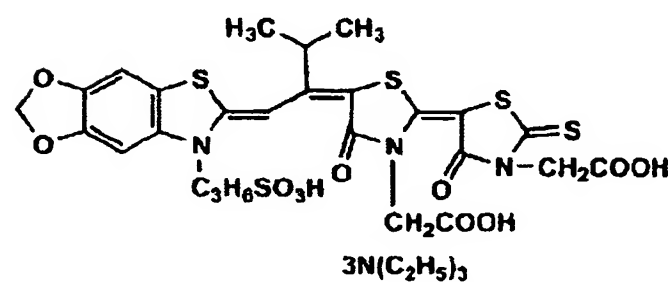
Ⅲ-23



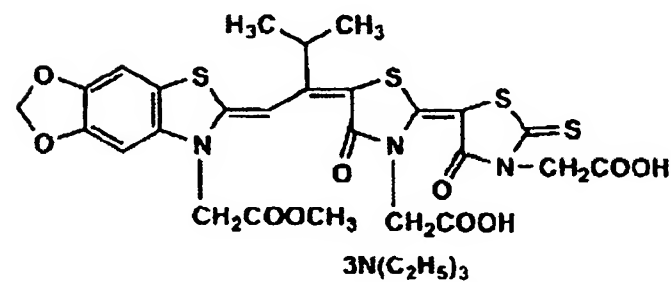
Ⅲ-24



Ⅲ-25



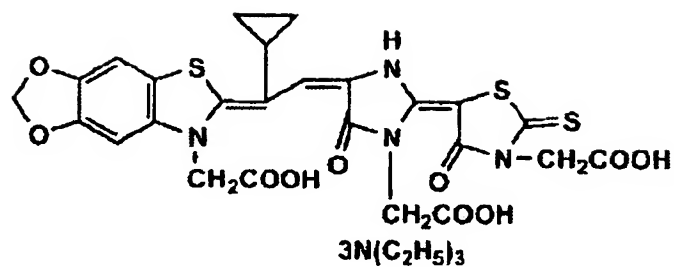
Ⅲ-26



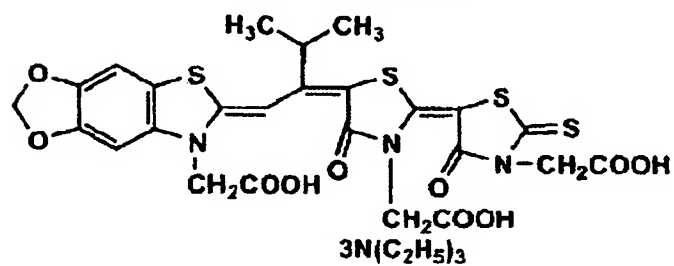
【0058】

【化 29】

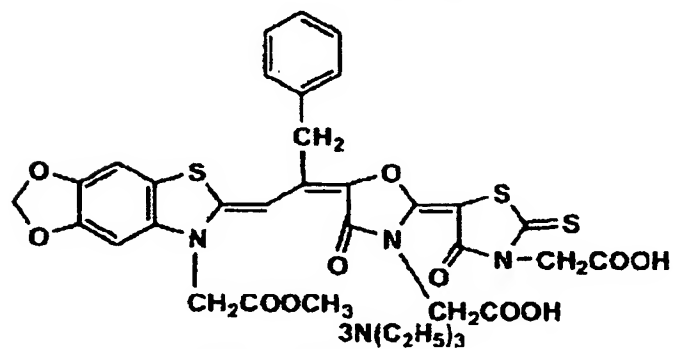
III-27



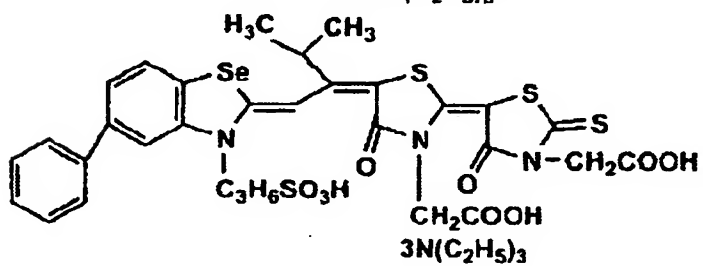
III-28



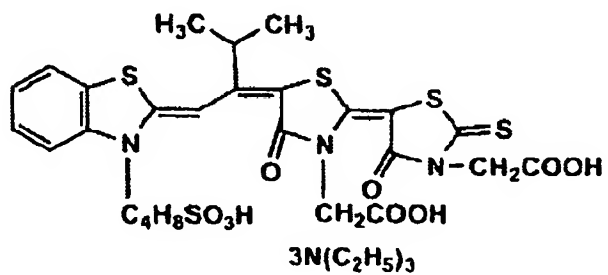
III-29



III-30



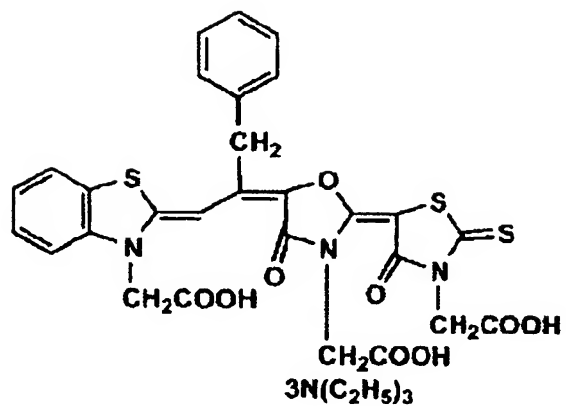
III-31



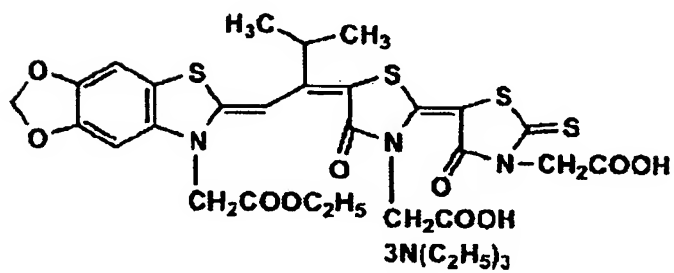
【 0 0 5 9 】

【化 30】

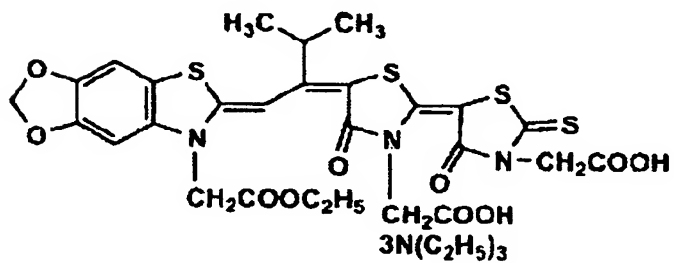
III-32



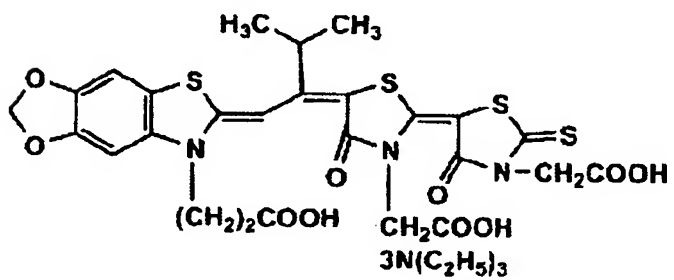
III-33



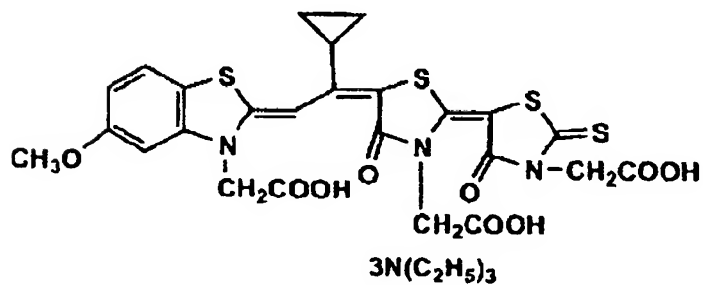
III-34



III-35



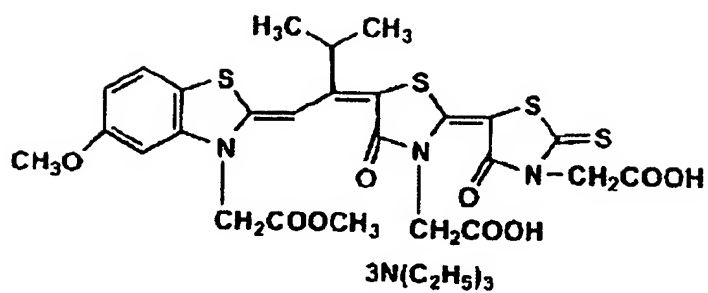
III-36



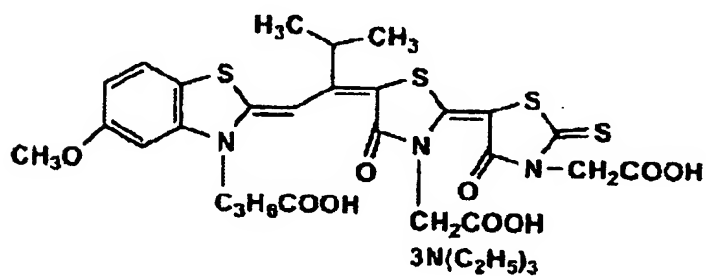
【 0 0 6 0 】

【化 31】

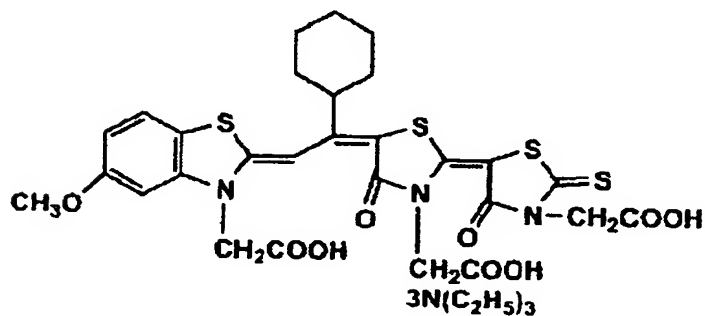
III-37



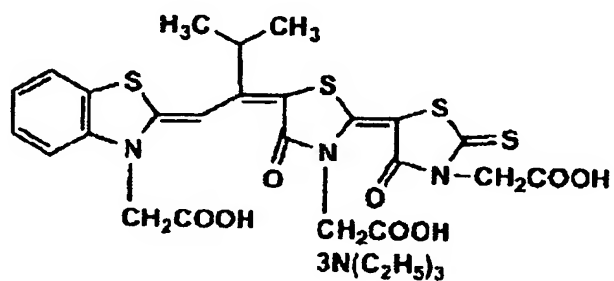
III-38



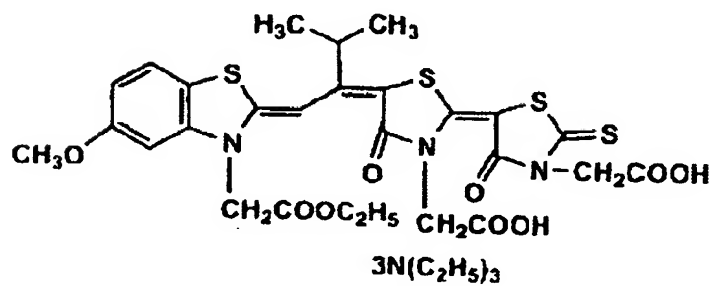
III-39



III-40



III-41

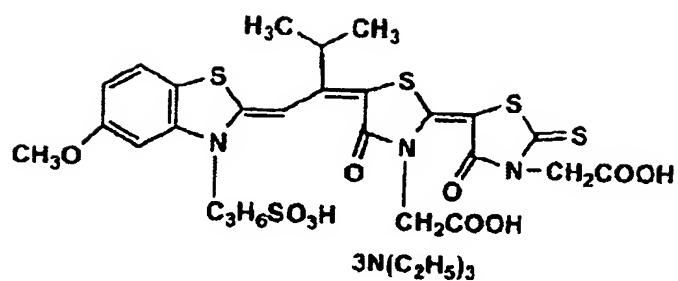




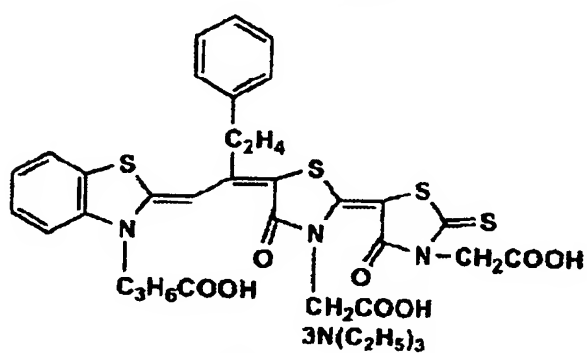
【0061】

【化32】

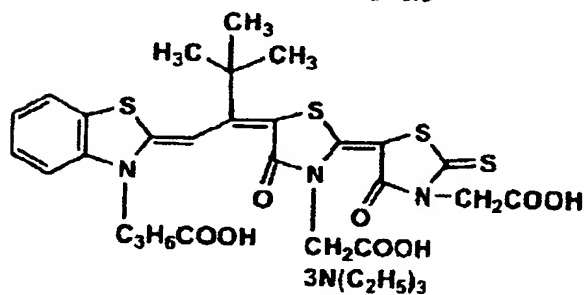
III-42



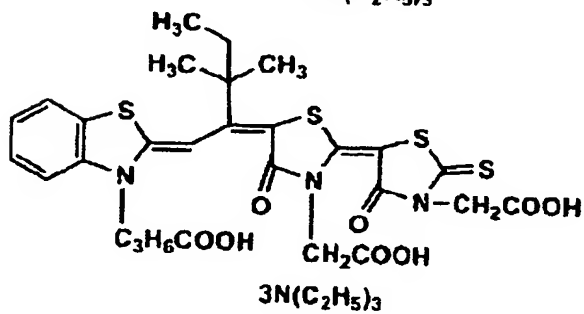
III-43



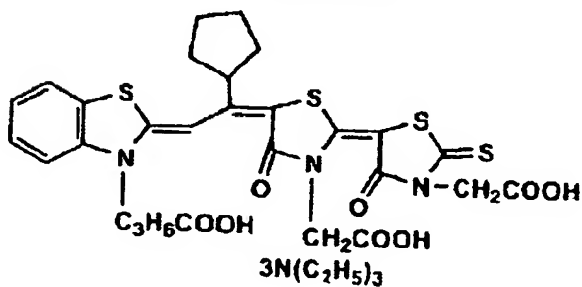
III-44



III-45



III-46



**【0062】**

一般式 (III) で表される増感色素は、例えばエフ・エム・ハーマ著「シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・コンパウンズ」(1964, インター・サイエンス・パブリッシャーズ発刊)、米国特許 2,454,629号、同 2,493,748号、特開平10-219125号公報等に記載された従来公知の方法を参考にして容易に合成することができる。

**【0063】**

次に、一般式 (IV) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^5$ で表される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1~10の分岐または直鎖のアルキル基(例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ペンチル、イソブチル等)、炭素原子数3~10のアルケニル基(例えば、3-ブテニル、2-プロペニル等)、炭素原子数3~10のアラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル等)等が挙げられる。

**【0064】**

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^5$ で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられ、複素環基としては、例えば、ピリジル基(2-, 4-)、フリル基(2-)、チエニル基(2-)、スルホラニル基、テトラヒドロフリル基、ピペリジニル基等が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^5$ の各基は、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基等)、シアノ基、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、*N*-メチルカルバモイル基、*N*, *N*-テトラメチレンカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、*N*, *N*-3-オキサペンタメチレンアミノスルホニル基等)、メタンスルホニル基、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)等の置換基で置換されていてもよい。

**【0065】**

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ に置換する水可溶化基としては、例えば、スル

ホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、サルファイト基 ( $-SO(OR)_2$ 、ここでRは同じでも違っていてもよく、水素原子またはアルカリ金属原子などの水溶性を付与する基を表す)、スルフィノ基等の各酸基が挙げられる。

#### 【0066】

水可溶化基を置換した脂肪族基の具体例として、カルボキシメチル、スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチル、スルホペンチル、3-スルホブチル、6-スルホ-3-オキサヘキシル、 $\omega$ -スルホプロポキシカルボニルメチル、 $\omega$ -スルホプロピルアミノカルボニルメチル、3-スルフィノブチル、3-ホスフォノプロピル、4-スルホ-3-ブテニル、2-カルボキシ-2-プロペニル、o-スルホベンジル、p-スルホフェネチル、p-カルボキシベンジル等の各基が挙げられ、水可溶化基を置換したアリール基の具体例として、p-スルホフェニル基、p-カルボキシフェニル基等が挙げられ、水可溶化基を置換した複素環基の具体例として、4-スルホチエニル基、5-カルボキシピリジル基等が挙げられる。

#### 【0067】

これらにおいて、 $R^1$ はスルホ基で置換されたアルキル基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^5$ のいずれか少なくとも2つの基が各々、カルボキシメチル基であるものが好ましい。

#### 【0068】

$Z^1$ で表される縮合環を有していてもよい5～6員の含窒素複素環の該5～6員の含窒素複素環および縮合環には任意の位置に置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の無置換アルコキシ基、2-メトキシエトキシ、ベンジルオキシ等の置換アルコキシ基等）、ヒドロキシ基、シアノ基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、トリルオキシ等の置換、無置換の各基）、またはアリール基（例えば、フェニル、p-クロロフェニル等の置換、無置換の各基）、スチリル基、複素環基（例えば、フリル、チエニル等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-エチルカルバモイル等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル、N、N-ジメ

チルスルファモイル等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アシル基(例えばアセチル、ベンゾイル等)、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンイルアミド、ベンゼンスルホンアミド等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、p-トルエンスルホニル等)カルボキシ基等の任意の基が挙げられる。

#### 【0069】

$L^1$ および $L^2$ で表されるメチン基に置換される基としては、例えば、低級アルキル基(例えば、メチル、エチル等)、フェニル基(例えば、フェニル、カルボキシフェニル等基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ等)アラルキル(例えば、ベンジル等)等の基が挙げられる。

#### 【0070】

一般式(IV)で表される増感色素は、 $L^1$ および $L^2$ で示されるメチン基の炭素原子のいずれか一方が置換されている場合に、概して高い分光感度を得られ、また、処理浴中で漂泊され易い特性が得られ、残色汚染を軽減させる好ましい効果を有する。

#### 【0071】

$M^1$ は、カチオンあるいは酸アニオンを表し、カチオンの具体例としてはプロトン、有機アンモニウムイオン(例えばトリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等)、無機カチオン(例えばリチウム、ナトリウム、カルシウム等)が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えばハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン等)、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ素イオン等が挙げられる。 $n^1$ は分子内塩を形成して電荷が中和される場合は0となる。

#### 【0072】

$E^1$ および $E^2$ で表される電子吸引性の基としては、ハメット $\sigma_p$ 値が0.3より大きな基から選択され、具体的にはシアノ基、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、モルホリノカルボニル基、N-メチルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)

、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、モルフォリノスルホニル基、N, N-ジメチルスルファモイル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）等が挙げられる。

【0073】

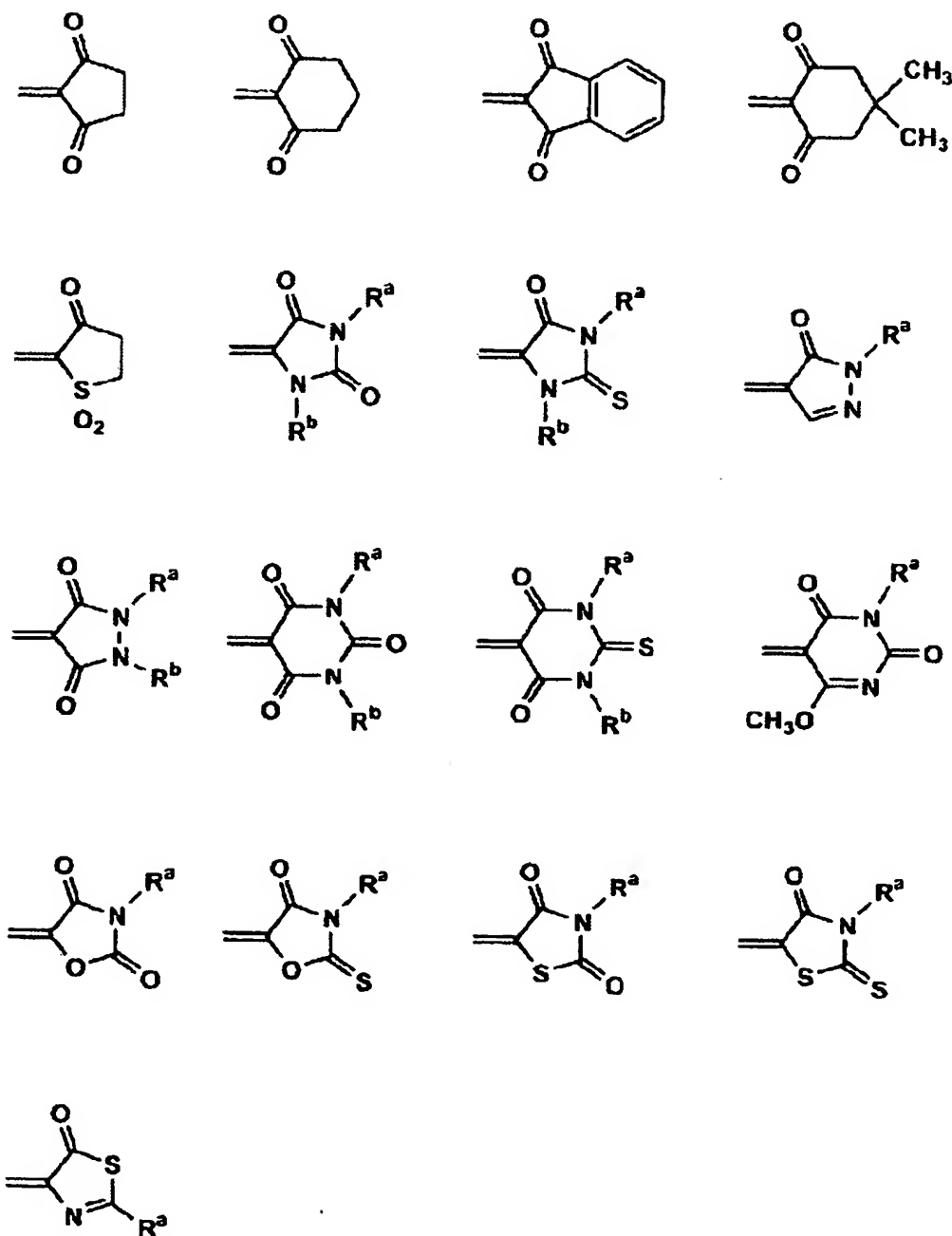
ハメット  $\sigma_p$  値は Hammett 等によって安息香酸エステルの加水分解に及ぼす置換基の電子的効果から求められた置換基定数であり、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー, 23 巻, 420-427 (1958)、実験化学講座 14 巻（丸善出版社）、フィジカル・オーガニック・ケミストリー（McGraw Hill Book 社, 1940 年）、ドラッグデザイン, VII 巻（Academic Press New York 1976）、薬物の構造活性相関（南江堂 1979 年）等に詳しく記載されている。

【0074】

$E^1$  および  $E^2$  が互いに結合してケト環または酸性の複素環を形成する  $=C(E^1)-(E^2)$  基としては、例えば以下に示す基が挙げられる。

【0075】

## 【化 33】



## 【0076】

上記基中、 $R^a$ および $R^b$ は各々独立に、低級アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、低級アルキル基の具体例としてはメチル、エチル、プロピル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、トリフルオロエチル、アリル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、2-スルホエチル、ベンジル等の置換また

は無置換の各基が挙げられる。上記アリール基および複素環基としては、例えば、前記  $R^1 \sim R^5$  において示したものが挙げられる。

【0077】

$M^1$  は、カチオンまたは酸アニオンを表し、カチオンの具体例としてはプロトン、有機アンモニウムイオン（例えばトリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等）、無機カチオン（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等）が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えばハロゲンイオン（例えば、塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン等）、 $p$ -トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ素イオン等が挙げられる。 $n^1$  は、分子内塩を形成して分子内の総電荷が相殺される場合は 0 となる。

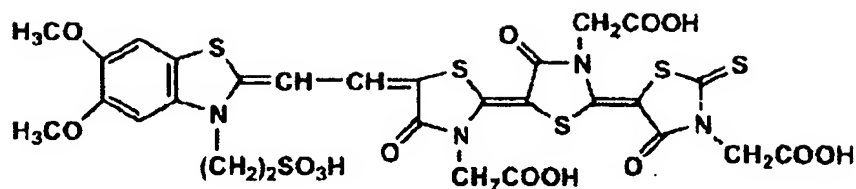
【0078】

次に、一般式 (IV) で表される増感色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

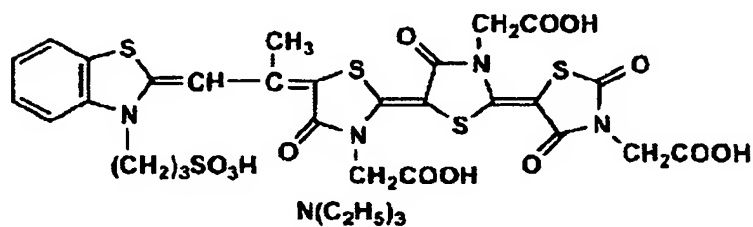
【0079】

【化 3 4】

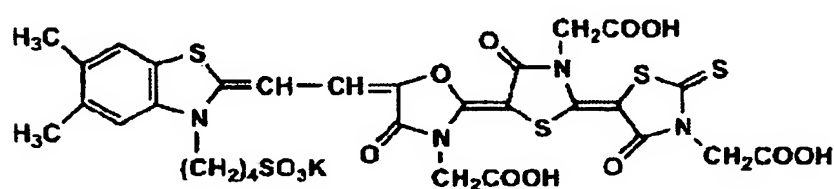
IV-1



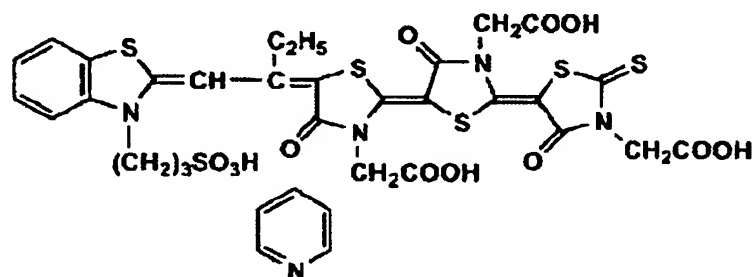
IV-2



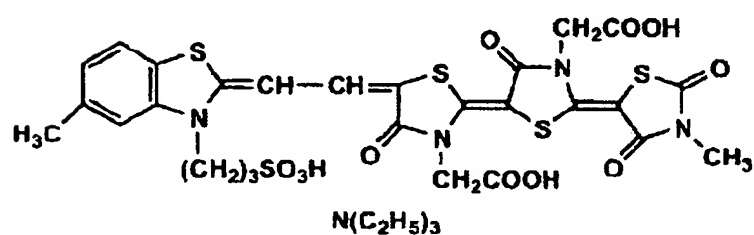
IV-3



IV-4



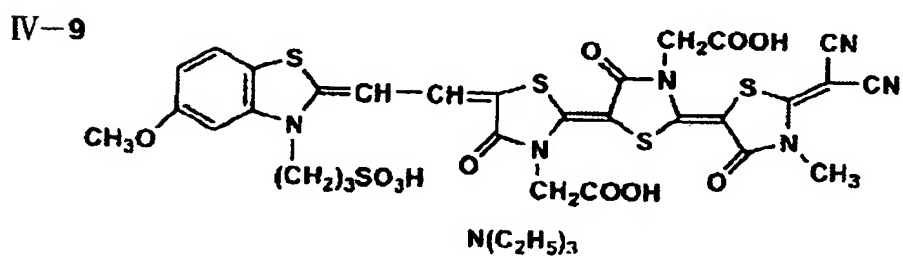
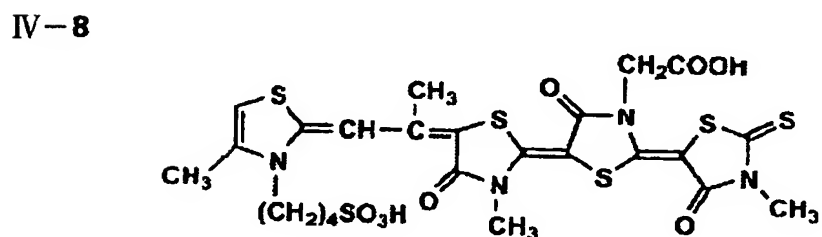
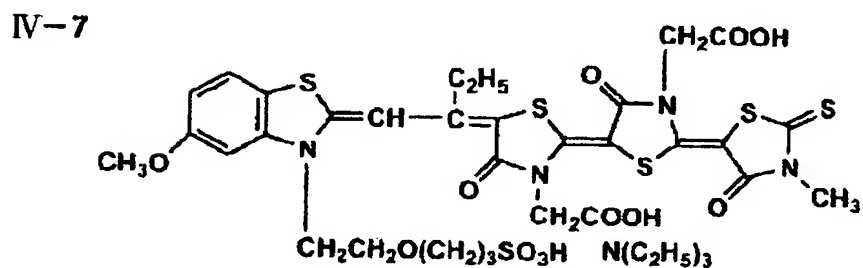
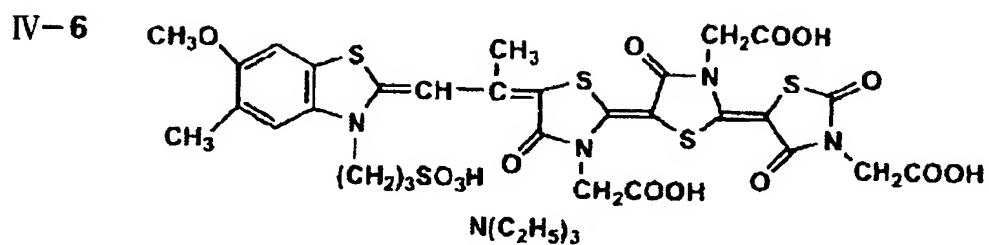
IV-5



【0080】



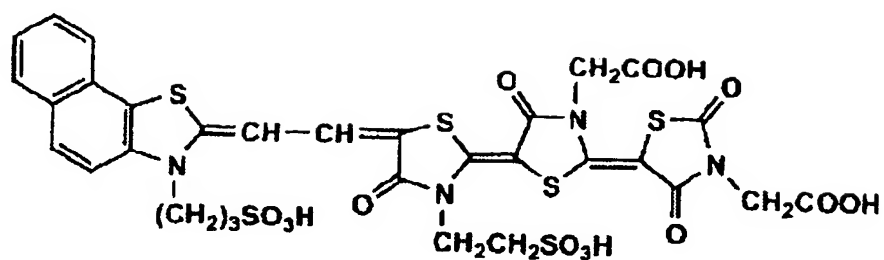
【化 35】



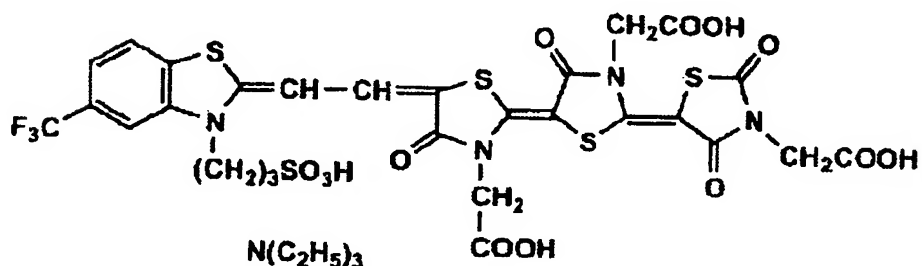
【0081】

【化 36】

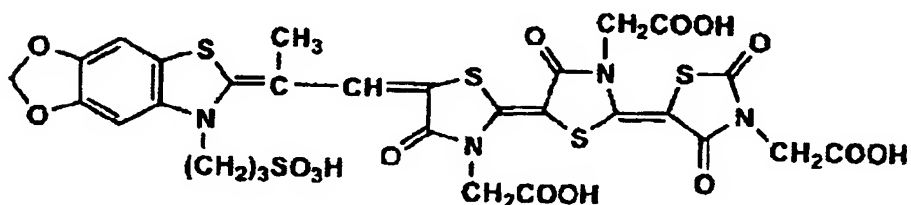
IV-10

 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ 

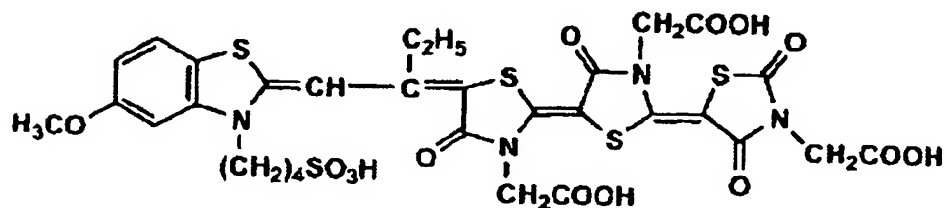
IV-11

 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 

IV-12

 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ 

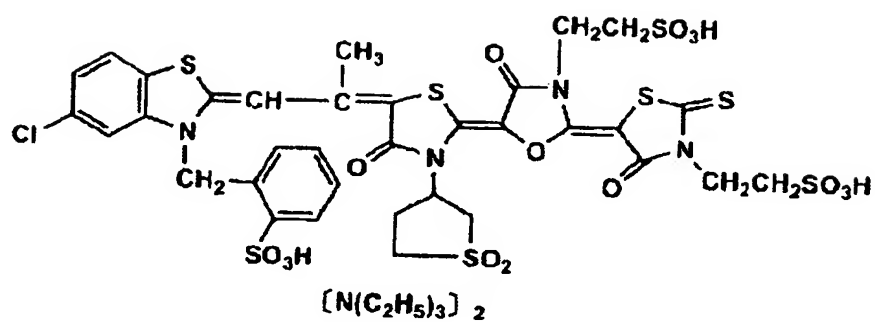
IV-13

 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ 

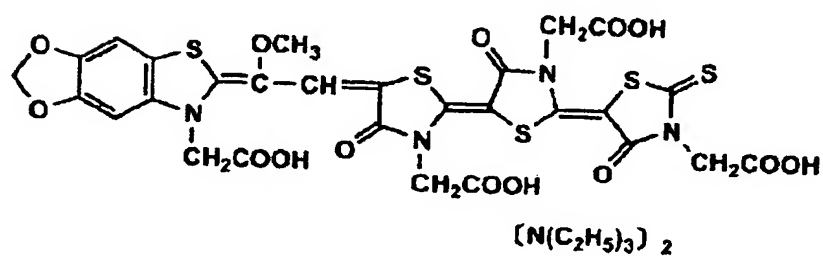
【0082】

【化 37】

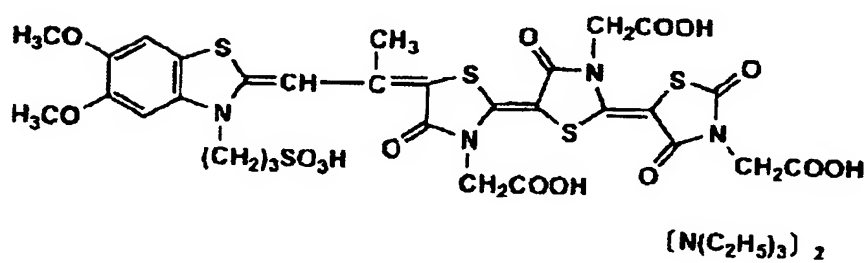
IV-14



IV-15



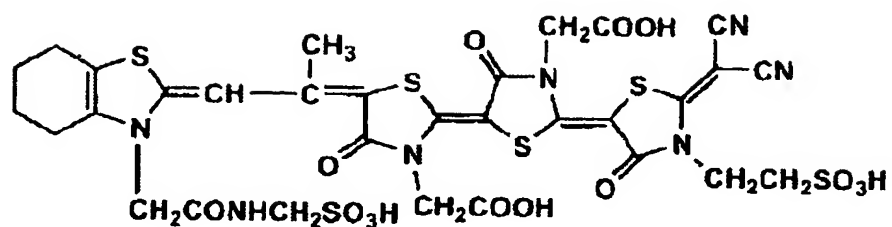
IV-16



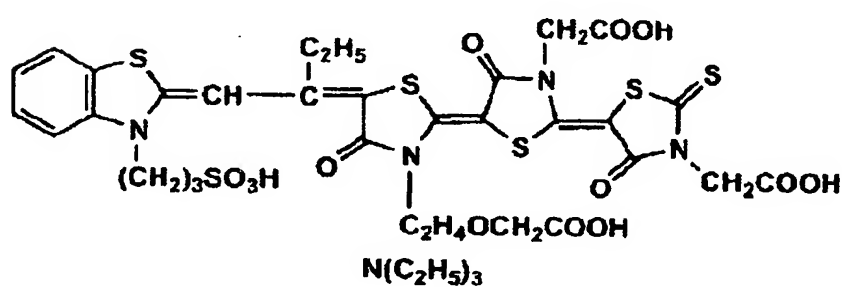
【0083】

【化 38】

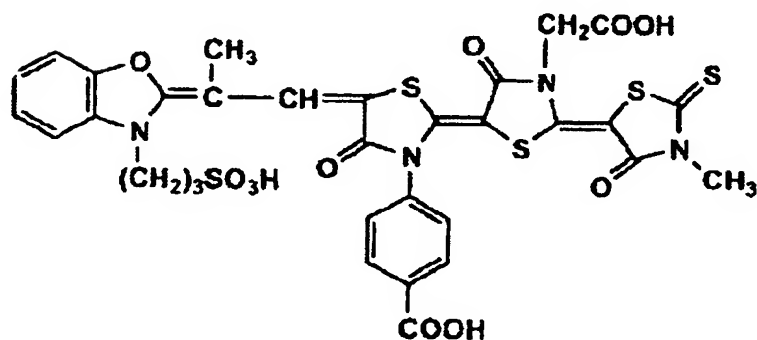
IV-17



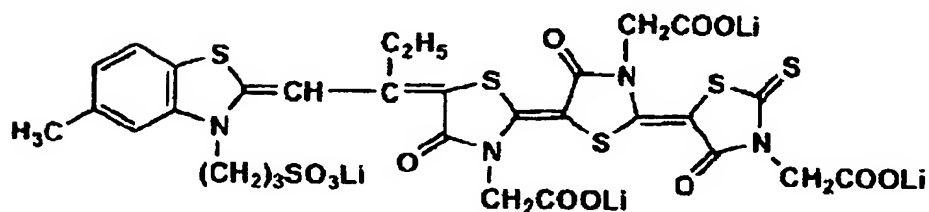
IV-18



IV-19



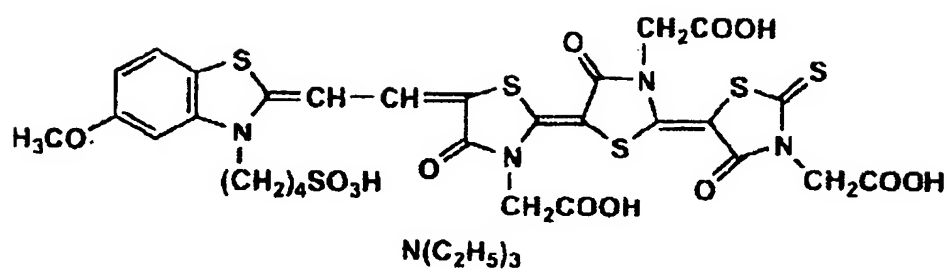
IV-20



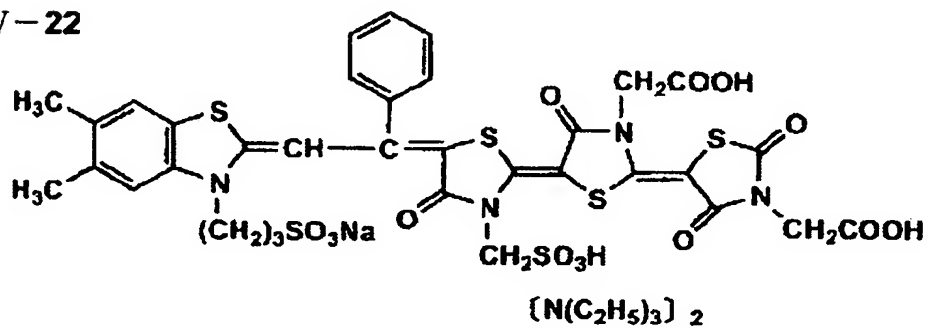
【0084】

【化 39】

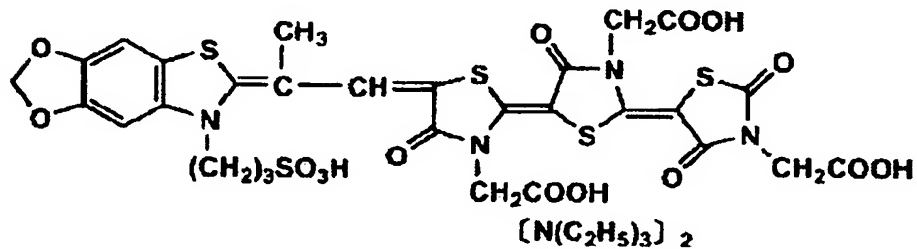
IV-21



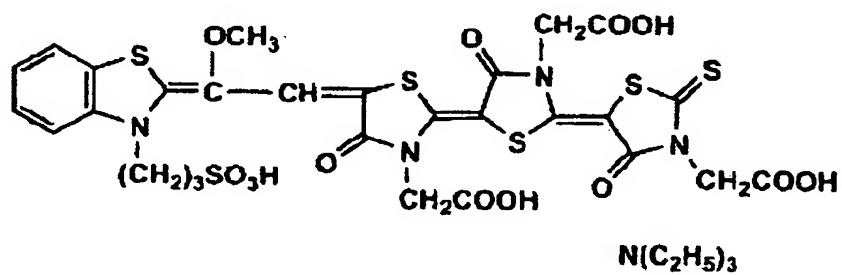
IV-22



IV-23



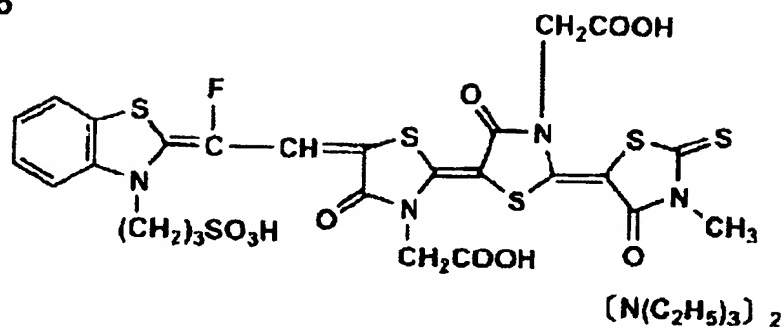
IV-24



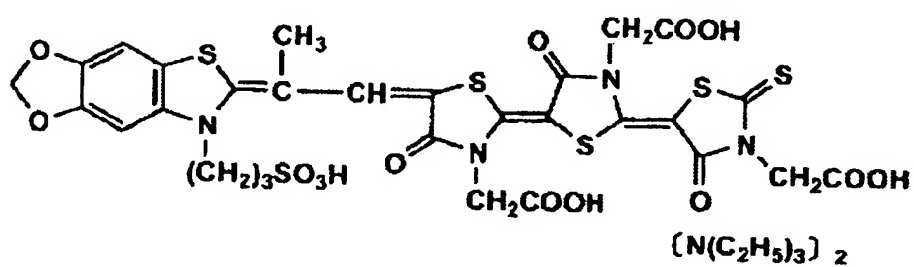
【0085】

【化 40】

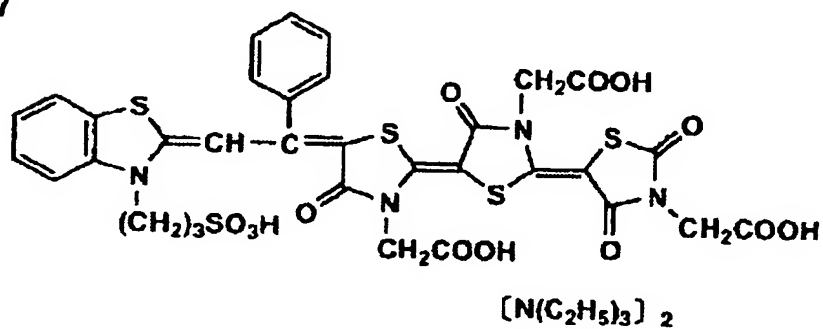
IV-25



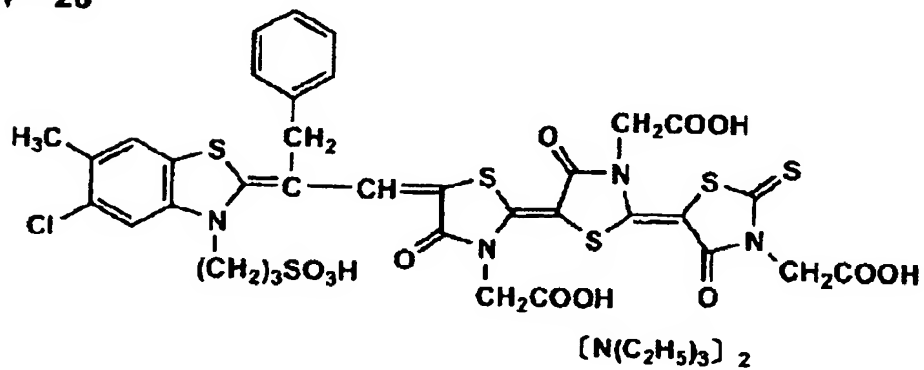
IV-26



IV-27



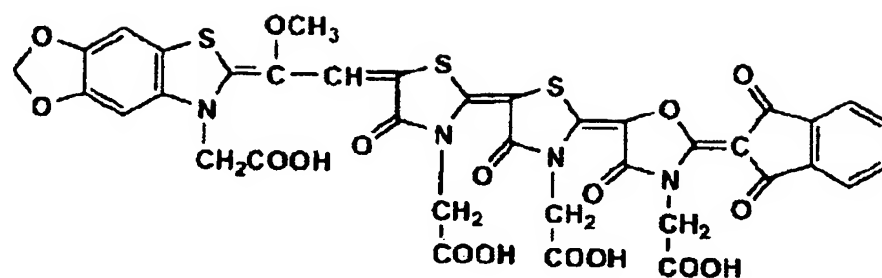
IV-28



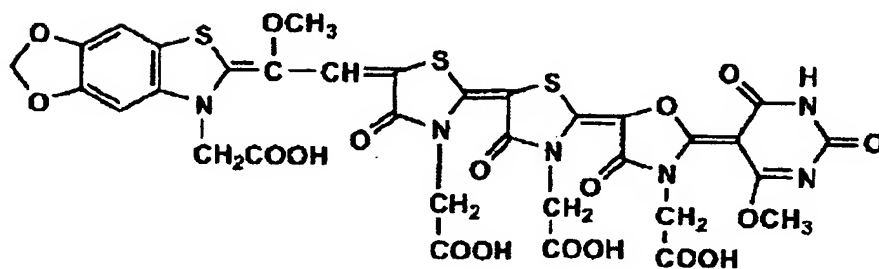
【0086】

【化 4 1】

IV-29

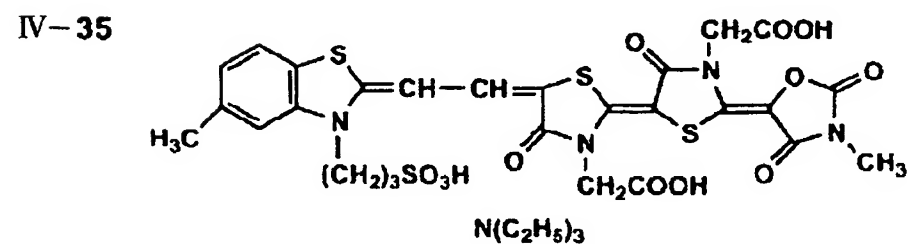
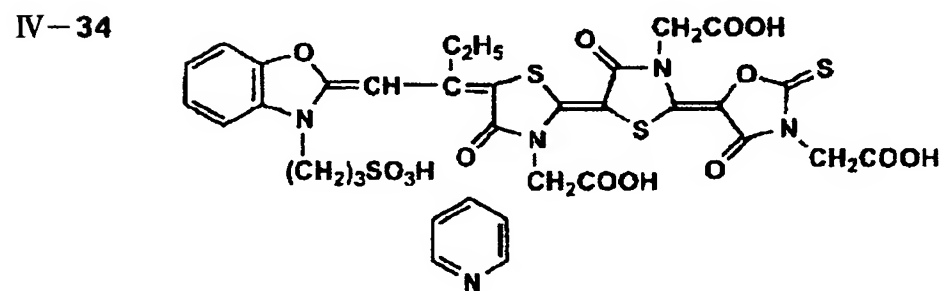
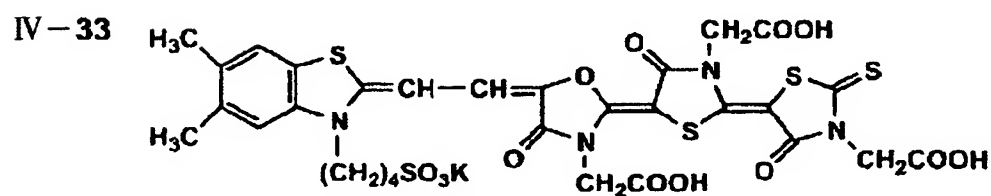
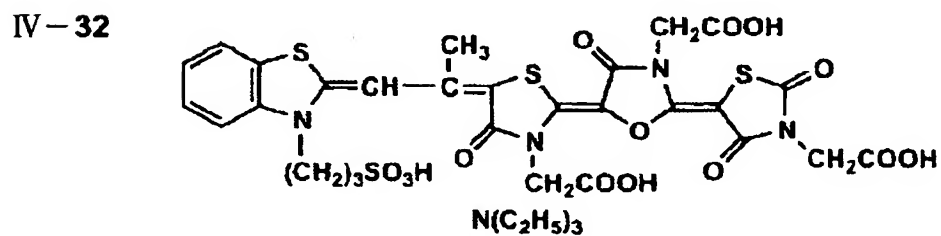
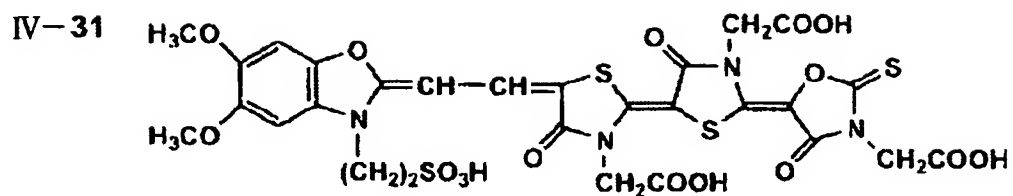


IV-30



【0087】

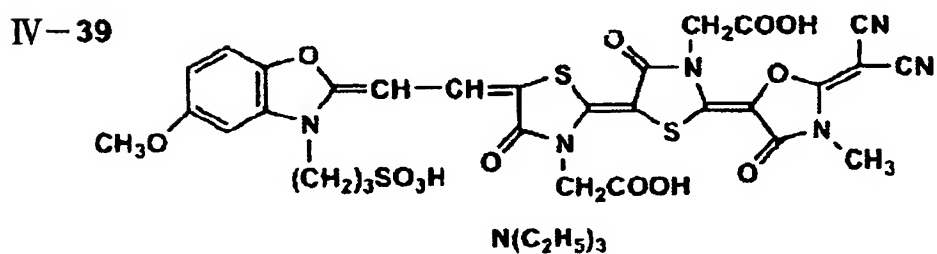
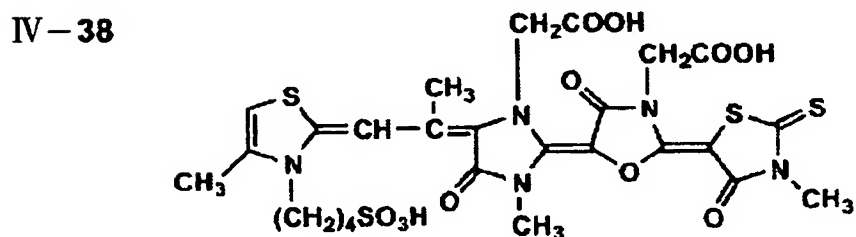
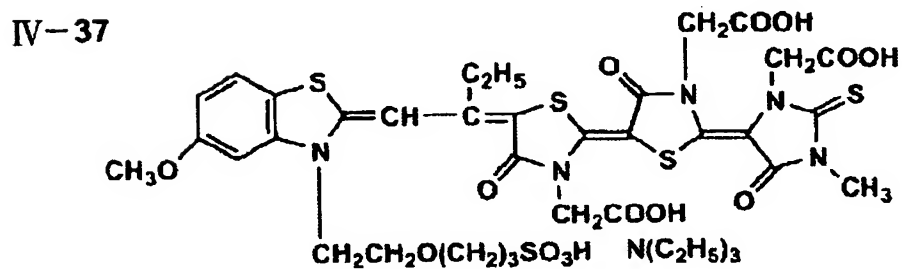
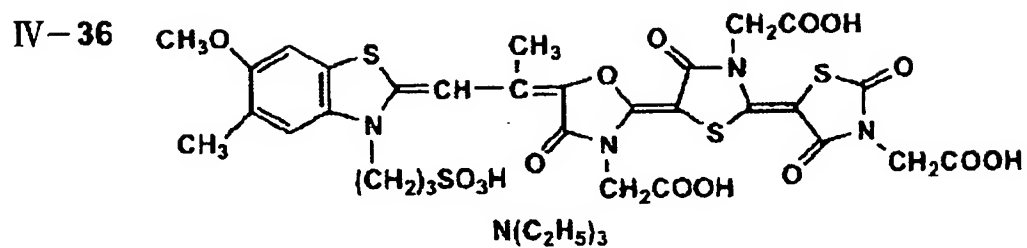
【化 4 2】



【0088】



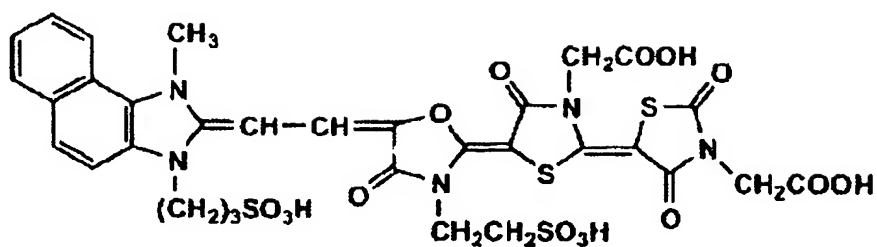
【化 4 3】



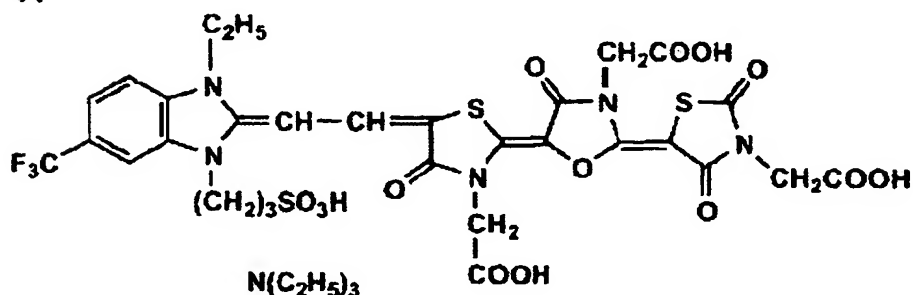
【0089】

【化 4 4】

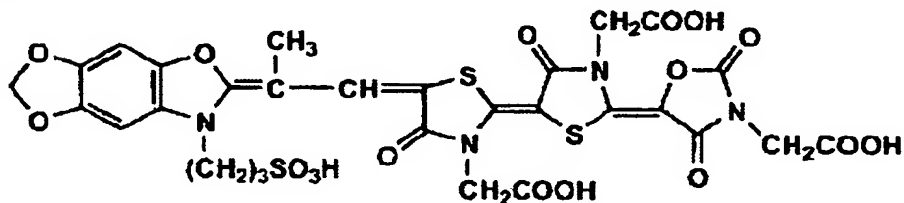
IV-40

[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

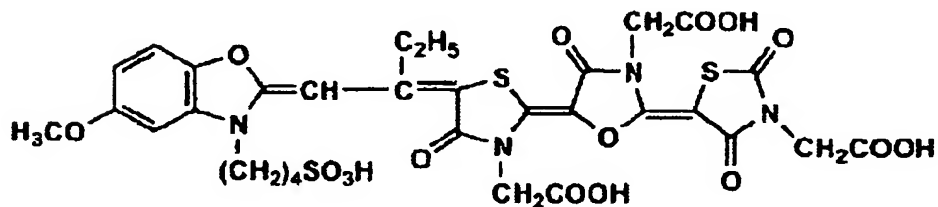
IV-41

N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

IV-42

[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

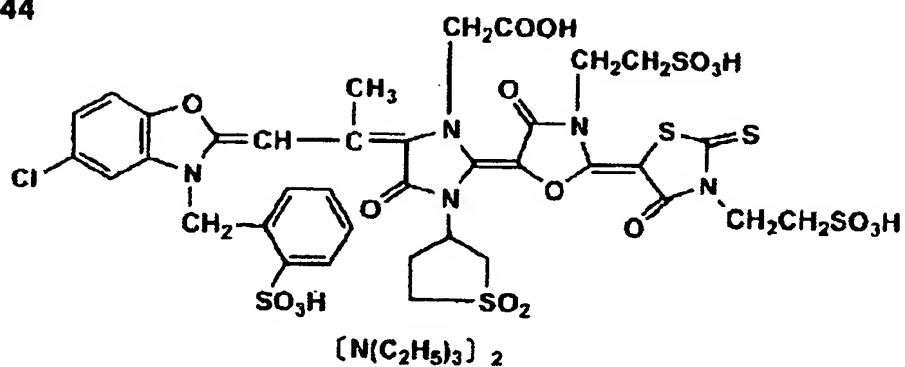
IV-43

[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

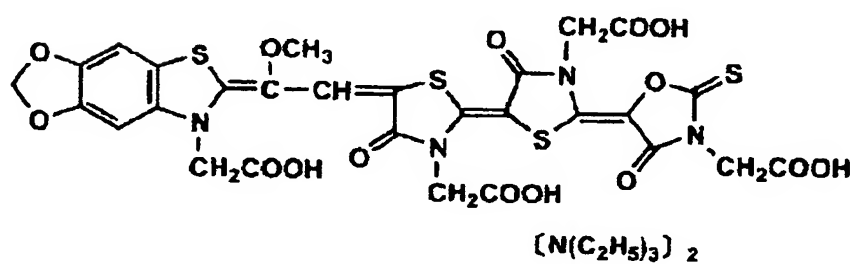
【0090】

【化 45】

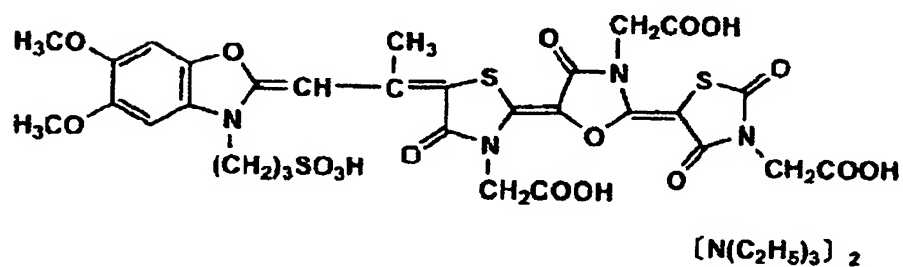
IV-44



IV-45



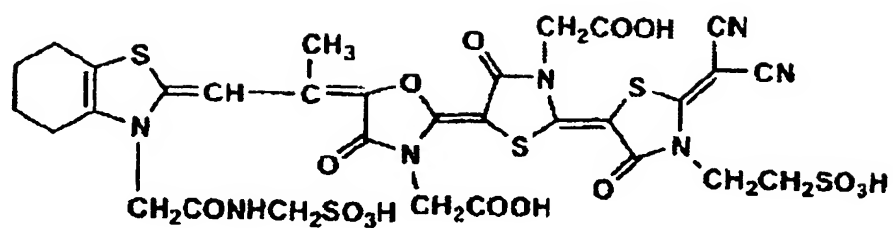
IV-46



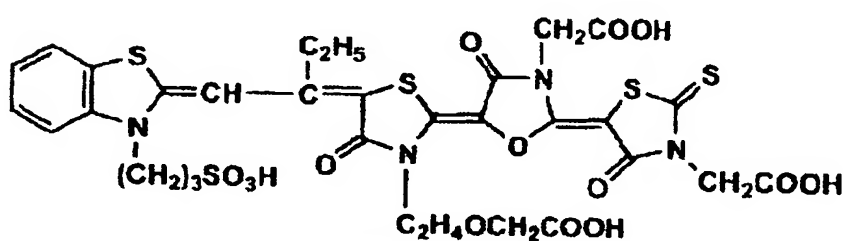
【0091】

【化 46】

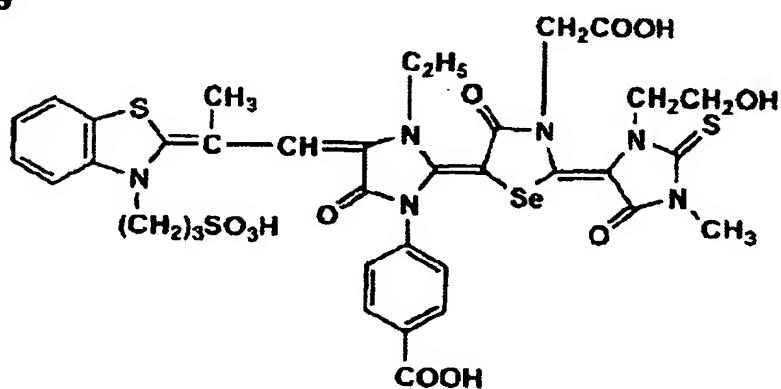
IV-47

 $N(C_2H_5)_3$ 

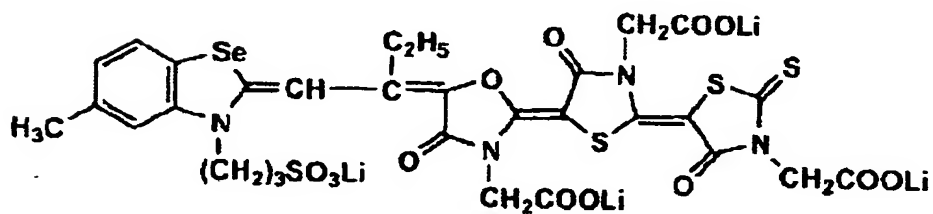
IV-48

 $N(C_2H_5)_3$ 

IV-49



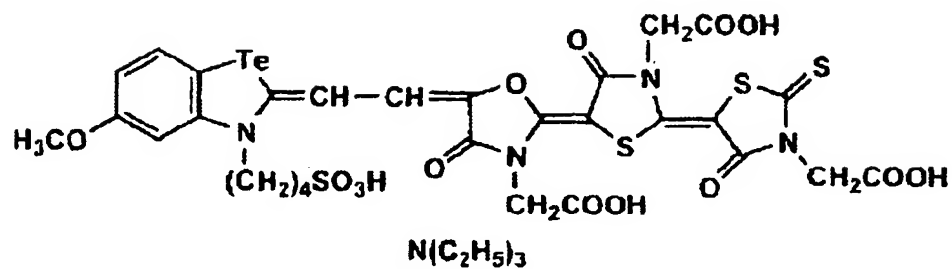
IV-50



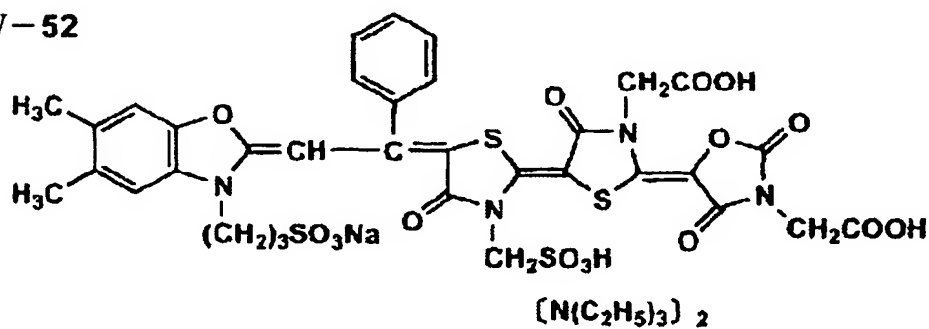
【0092】

【化 4 7】

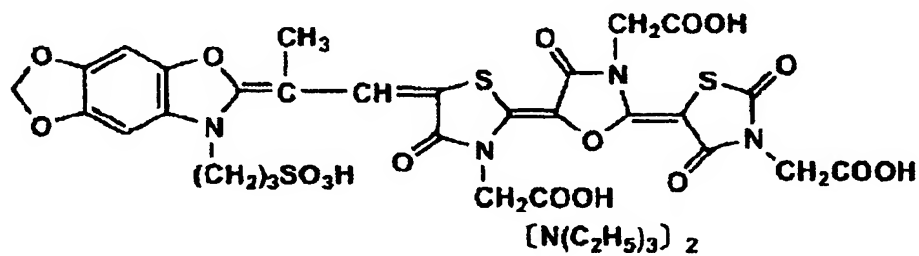
IV-51



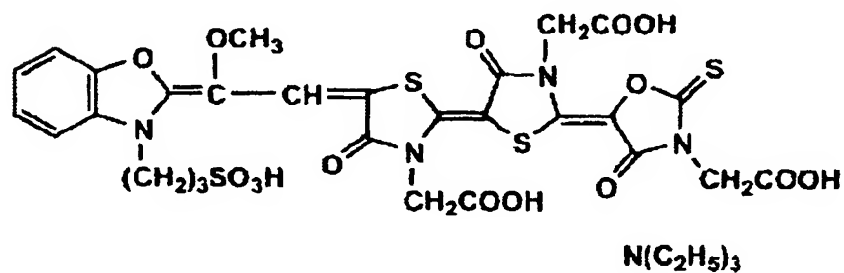
IV-52



IV-53



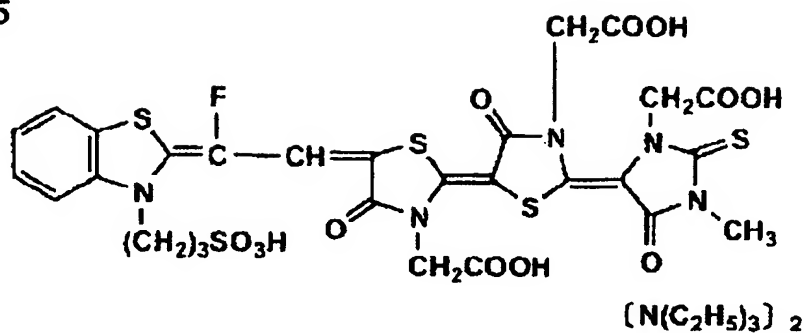
IV-54



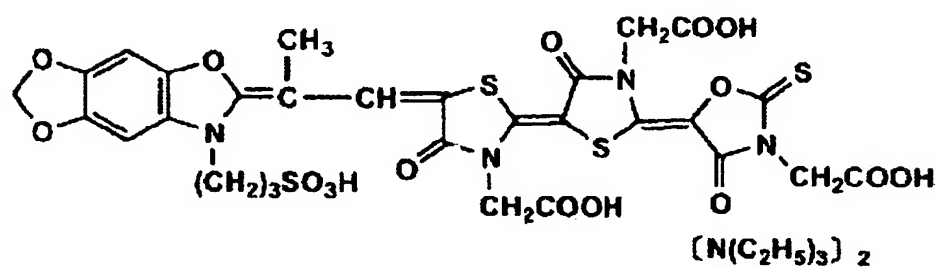
【0093】

【化 48】

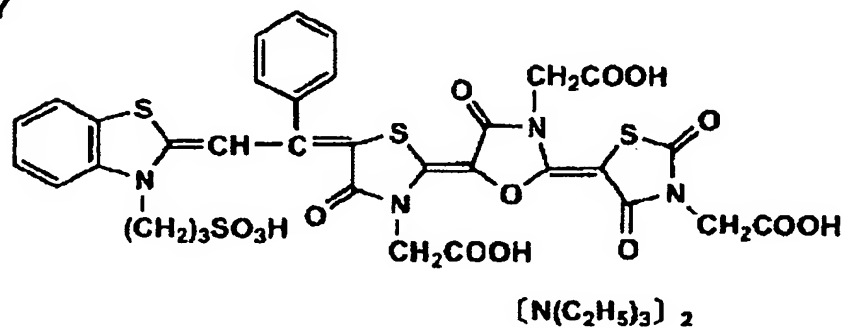
IV-55



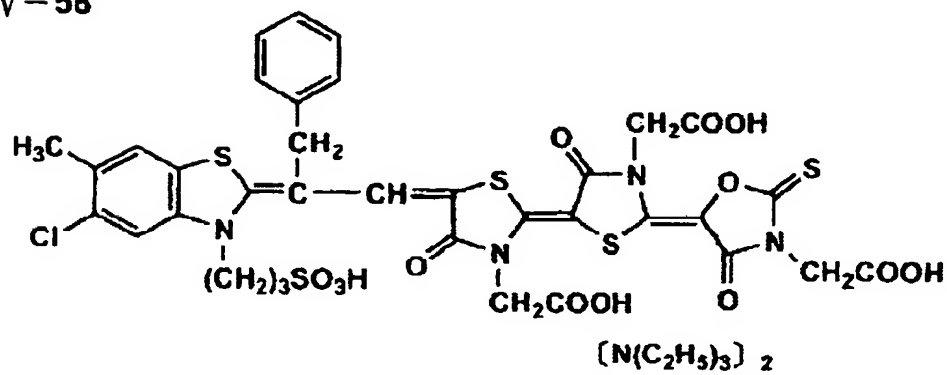
IV-56



IV-57



IV-58



【0094】

上記の化合物は、例えばエフ・エム・ハーマ著「シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・コンパウンズ」(1964, インター・サイエンス・パブリッシャーズ発刊)、米国特許2,454,629号明細書、同2,493,748号明細書、英国特許489,335号明細書、欧州特許730,008号明細書等に記載された従来公知の方法を参考にして容易に合成することができる。

#### 【0095】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) 176巻17643 (1978年12月発行) 第23頁IVのJ項、あるいは前述の特公昭49-25500号公報、同43-4933号公報、特開昭59-19032号公報、同59-192242号公報等に記載されている。

#### 【0096】

本発明に用いられる増感色素は、水に0.05質量%以上溶解する事を特徴としている。また、本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

#### 【0097】

また、米国特許第3,469,987号明細書等の開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号公報、同44-27555号公報、同57-22091号公報等開示されているように、色素

を酸に溶解し、該溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加したりする方法、米国特許第3,822,135号明細書、同第4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号公報、同58-105141号公報が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号公報が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶液に超音波を用いることもできる。

#### 【0098】

本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許第2,735,766号明細書、同第3,628,960号明細書、同第4,183,756号明細書、同第4,225,666号明細書、特開昭58-184142号公報、同60-196749号公報等の明細書が開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱銀工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号公報等の明細書が開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4,225,666号明細書、特開昭58-7629号公報等の明細書が開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けたりするなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

#### 【0099】

本発明の増感色素の添加量は、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズ、ハロゲン組成、化学増感の方法と程度、カブリ防止剤の種類等により異なるが、ハロゲン化銀1molあたり、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ molで用いることができる。例え



ばハロゲン化銀粒子サイズが $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀粒子の表面積 $1\text{m}^2$ あたり、 $2 \times 10^{-7} \sim 3.5 \times 10^{-6}\text{mol}$ の添加量が好ましく、 $6.5 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6}\text{mol}$ の添加量がより好ましい。

#### 【0100】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤用のハロゲン化銀は、どのような組み合わせを用いても良いが、好ましくは臭化銀を $20 \sim 90\text{mol}\%$ 含有し、特に臭化銀を $20 \sim 90\text{mol}\%$ 含有する塩臭化銀または沃塩臭化銀を用いることが好ましい。より好ましい臭化銀含有量は $20 \sim 75\text{mol}\%$ である。ハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、八面体、不定型、板状いずれでもよいが、立方体が好ましい。ハロゲン化銀の平均粒子サイズは $0.1 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ が好ましいが、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。また、 $\{(\text{粒子サイズの標準偏差}) / (\text{平均粒子サイズ})\} \times 100$ で表される変動係数は $15\%$ 以下であることが好ましく、 $10\%$ 以下の粒子サイズ分布の狭いものがより好ましい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表層が均一な相からなっている異なっているもよい。また粒子内部あるいは表面にハロゲン組成の異なる局在層を有しているもよい。

#### 【0101】

本発明に用いられる写真乳剤は、P.Glaflkides著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G.F.Dufin著 Photographic Emulsion Chemistry (The Forcal Press刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Forcal Press刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。

すなわち、酸性法、中性法等のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。

#### 【0102】

同時混合法の1つの形式としてハロゲン化銀が生成する液相中の $\text{pAg}$ を一定

に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。またアンモニア、チオエーテル、四置換チオ尿素等のいわゆるハロゲン化銀溶剤を使用して粒子形成させることが好ましい。ハロゲン化銀溶剤としてより好ましいのは四置換チオ尿素化合物であり、特開昭53-82408号公報、同55-77737号公報に記載されている。好ましいチオ尿素化合物はテトラメチルチオ尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンチオンである。ハロゲン化銀溶剤の添加量は用いる化合物の種類および目的とする粒子サイズ、ハロゲン組成により異なるが、ハロゲン化銀1molあたり $10^{-5}$ ~ $10^{-2}$ molが好ましい。

#### 【0103】

コントロールド・ダブルジェット法およびハロゲン化銀溶剤を使用した粒子形成方法では、結晶型が規則的で粒子サイズ分布の狭いハロゲン化銀乳剤を作るのが容易であり、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を作るのに有用な手段である。

また、粒子サイズを均一にするためには、英国特許第1,535,016号明細書、特公昭48-36890号公報、同52-16364号公報に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリの添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、英国特許第4,242,445号明細書、特開昭55-158124号公報に記載されているように水溶液の濃度を変化させる方法を用いて、臨界飽和度を超えない範囲において早く成長させることが好ましい。

#### 【0104】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、VIII族に属する金属を含有してもよい。特に、高コントラストおよび低カブリを達成するために、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ルテニウム化合物などを含有することが好ましい。また、高感度化のためには、 $K_4[Fe(CN)_6]$  や  $K_4[Ru(CN)_6]$ 、 $K_3[Cr(CN)_6]$  のような六シアノ化金属錯体でドーブするのが効果的である。

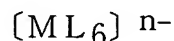
#### 【0105】

本発明に用いられるロジウム化合物として、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩

で配位子としてハロゲン、アミン類、オキサラト、アコ等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム (III) 錯塩、ペンタクロロアコロジウム錯塩、テトラクロロジアコロジウム錯塩、ヘキサブromoロジウム (III) 錯塩、ヘキサアミノロジウム (III) 錯塩、トリザラトロジウム (III) 錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液 (例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ (例えば  $KCl$ 、 $NaCl$ 、 $KBr$ 、 $NaBr$  等) を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

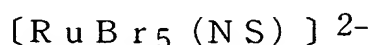
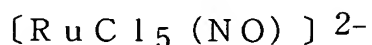
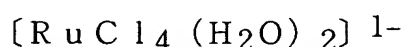
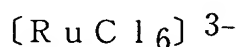
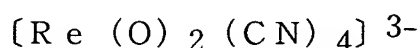
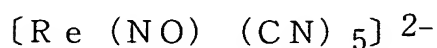
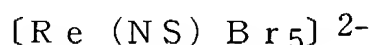
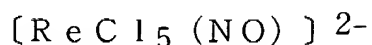
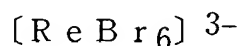
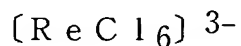
#### 【0106】

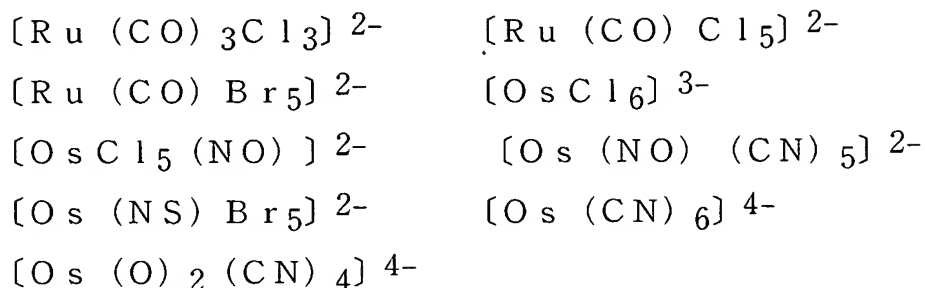
本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミニウムは特開昭63-2042号公報、特開平1-285941号公報、同2-20852号公報、同2-20855号公報等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



ここでMはRu、Re、またはOsを表し、Lは配位子、nは0、1、2、3または4を表す。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる錯体の具体例を示すが、本発明で用いることができる錯体はこれらに限定されるものではない。

#### 【0107】





## 【0108】

これらの化合物の添加量はハロゲン化銀 1 mol 当り  $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol}$  の範囲が好ましく、特に好ましくは  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol}$  である。

本発明に用いられるイリジウム化合物としては、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサブロモイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。本発明に用いられる鉄化合物としては、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、チオシアン酸第一鉄が挙げられる。

## 【0109】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

## 【0110】

本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。チオ尿素化合物としては米国特許第4,810,626号明細書に記載の特定四置換チオ尿素化合物が特に好ましい。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化する。

るが、ハロゲン化銀 1 mol 当り  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  mol であり、より好ましくは  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  mol である。

#### 【0111】

本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および／または非不安定型セレン化合物を添加して 40℃ 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭 44-15748 号公報、同 43-13489 号公報、特開平 4-109240 号公報、同 4-324855 号公報等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平 4-324855 号公報中の一般式 (VIII) および (IX) で示される化合物を用いることが好ましい。

#### 【0112】

本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平 5-313284 号公報に記載の方法で試験することができる。

具体的には、米国特許第 1,623,499 号明細書、同第 3,320,069 号明細書、同第 3,772,031 号明細書、英国特許第 235,211 号明細書、同第 1,121,496 号明細書、同第 1,295,462 号明細書、同第 1,396,696 号明細書、カナダ特許第 800,958 号明細書、特開平 4-204640 号公報、同 4-271341 号公報、同 4-333043 号公報、同 5-303157 号公報、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション (J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635 (1980), *ibid* 1102 (1979), *ibid* 645 (1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション (J.Chem.Soc.Perkin.Trans.) 1,2191 (1980)、S. パタイ (S.Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ (The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol 1 (1986)、同 Vol 2 (1987) に記載の化合物を用いることができる。特に特開平 4-324855 号公報中の一般式 (II) (III) (IV)

で示される化合物が好ましい。

#### 【0113】

本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀 1 mol 当たり  $10^{-8} \sim 10^{-2}$  mol、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  mol 程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pH としては 5～8、pAg としては 6～11、好ましくは 7～10 であり、温度としては 40～95℃、好ましくは 45～85℃である。

本発明に用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀 1 mol 当たり  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  mol 程度を用いることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

#### 【0114】

本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感剤としては第一スズ塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州特許公開 EP 第 293,917 A 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、1種類～3種類を併用することが好ましい。2種類以上を併用する場合には、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、含有する金属錯体の量、種類が異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの、感度の異なるものを併用することが好ましい。中でも高コントラストを得るためには、特開平 6-324426 号公報に記載されているように、支持体に近いほど高感度な乳剤を塗布することが好ましい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料における塗布銀量は  $3.0 \text{ g/m}^2$  以下であることが好ましく、 $3.0 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  であることがより好ましい。

#### 【0115】

本発明に用いられる支持体は、例えばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス板、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、例えばポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、特開平7-234478号公報、および米国特許第5,558,979号明細書に記載のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる支持体、特開昭64-538号公報、米国特許第4,645,731号明細書、同4,933,267号明細書、同4,954,430号明細書に記載のポリエステルフィルムを塩化ビニリデン共重合体で被覆した支持体を挙げることができる。これらの支持体は、それぞれハロゲン化銀写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

#### 【0116】

本発明のハロゲン化銀乳剤層およびその他の親水性コロイド層バインダーとして、好ましくはゼラチンが用いられるが、特開平10-268464号公報段落番号[0025]記載のポリマーも用いることができる。バインダーの塗布量は、ハロゲン化銀乳剤層を有する側の全親水性コロイド層のバインダー量が  $3 \text{ g/m}^2$  以下で（好ましくは  $1.0 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ ）、かつハロゲン化銀乳剤層を有する側の全親水性コロイド層およびその反対側の面の全親水性コロイド層の全バインダー量が  $7.0 \text{ g/m}^2$  以下であり、好ましくは  $2.0 \sim 7.0 \text{ g/m}^2$  である。

#### 【0117】

本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料の最外層表面の表面粗さをコントロールする目的で、親水性コロイド層中に無機および／または有機重合体の微粉末粒子（以下、マット剤と記す）を好ましく用いることができる。感光材料のハロゲン化銀乳剤層を有する面の最外層表面および乳剤層とは反対面の最外層表面の表面粗さは、マット剤の平均粒子サイズおよび添加量を種々変化させることによってコントロールすることができる。マット剤を含有させる層は、感光材料を構するどの層でもよいが、ハロゲン化銀乳剤層を有する側は、ピンホールを防止

するため支持体より遠い位置の層に含有することが好ましく、特に最外層が好ましい。

#### 【0 1 1 8】

本発明に用いられるマット剤は、写真的諸特性に悪影響を及ぼさない固体粒子であれば、どのようなものでもよい。具体的には、特開平 1 0 - 2 6 8 4 6 4 号段落番号 [ 0 0 0 9 ] ~ [ 0 0 1 3 ] に記載のものが挙げられる。

本発明において好ましいマット剤の平均粒子サイズは、 $20\mu\text{m}$ 以下であり、特に  $1\sim 10\mu\text{m}$  の範囲である。本発明において好ましいマット剤の添加量は、 $5\sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ 、特に  $10\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$  の範囲である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の表面粗さは、乳剤層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度が、4000秒以下であり、より好ましくは10秒~4000秒である。ベック平滑度は、日本工業規格 ( J I S ) P 8 1 1 9 および T A P P I 標準法 T 4 7 9 により容易に求めることができる。

#### 【0 1 1 9】

本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料の塗布乾燥時におけるマット剤の沈み込み、或いは、自動搬送・露光・現像時等の取り扱いにおける圧力増減感、カールバランス、耐傷性向上、耐接着性向上等の目的で、コロイド状無機粒子をハロゲン化銀乳剤層、中間層、保護層、バック層、バック保護層等に用いることができる。好ましいコロイド状無機粒子としては、特開平 1 0 - 2 6 8 4 6 4 号公報段落番号 [ 0 0 0 8 ] および [ 0 0 1 4 ] に記載の細長い形状のシリカ粒子、コロイド状シリカ、日産化学工業 ( 株 ) 製のパールスライク ( パールネックレス状 ) コロイダルシリカ : 「 S n o w t e x - P S 」 などが挙げられる。

#### 【0 1 2 0】

本発明に用いられるコロイド状無機粒子の使用量は、添加すべき層のバインダー ( 例、ゼラチン ) に対して、乾燥質量比で  $0.01\sim 2.0$  であることが好ましく、 $0.1\sim 0.6$  であることがより好ましい。

#### 【0 1 2 1】

本発明において、圧力増減感改良等の目的で、特開平 3 - 3 9 9 4 8 号公報第



10 頁右下 11 行目から同公報第 12 頁左下 5 行目に記載のポリヒドロキシベンゼン化合物を用いることが好ましい。具体的には、同公報に記載の化合物 (III) - 1 ~ 25 の化合物が挙げられる。

#### 【0122】

本発明において、脆性、寸度安定性、圧力増減感等の改良の目的で、ポリマーラテックスを用いることができる。ポリマーラテックスとしては、米国特許第 2, 763, 652 号明細書、同 2, 852, 382 号明細書、特開昭 64-538 号公報、同 62-115152 号公報、特開平 5-66512 号公報、同 5-80449 号公報、特公昭 60-15935 号公報、特公平 6-64058 号公報、同 5-45014 号公報などに記載のアルキルアクリレート、アルキルメタクリレートなどの種々のモノマーから成るポリマーラテックス、特公昭 45-5819 号公報、同 46-22507 号公報、特開昭 50-73625 号公報、特開平 7-152112 号公報、特開平 8-137060 号公報などに記載の活性メチレン基を有するモノマーとアルキルアクリレートなどのモノマーと共重合したポリマーラテックスなどが挙げられる。特に好ましくは、特開平 8-248548 号公報、特開平 8-208767 号公報、特開平 8-220669 号公報などに記載のシェル部に活性メチレン基を含有するエチレン性不飽和モノマーから成る繰り返し単位を有するコア/シェル構造を有するポリマーラテックスである。これらのシェル部に活性メチレン基を有するコア/シェル構造のポリマーラテックスは、写真感光材料のウェット膜強度を低下せずに、脆性、寸度安定性、感光材料同志などの接着のし難さなどの特性が向上し、また、ラテックス自身の剪断安定性の向上が得られる。

ポリマーラテックスの使用量は、添加すべき層のバインダー (例:ゼラチン) に対して乾燥質量比で 0.01 ~ 4.0 であることが好ましく、0.1 ~ 2.0 であることがより好ましい。

#### 【0123】

本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料の保存性、圧力増減感改良等の目的で塗膜の pH を低下させるために、特開平 7-104413 号公報第 14 頁左 1 行目から同頁右 30 行目に記載の酸性ポリマーラテックスを用いることが好ま

しい。具体的には同公報 1 5 頁に記載の化合物 II-1) ~ II-9)、特開平 2-1 0 3 5 3 6 号公報第 1 8 頁右下 6 行目から同公報 1 9 頁左上 1 行目に記載の酸基を有する化合物を挙げることができる。

ハロゲン化銀乳剤層を有する側の塗布膜の pH は、6 ~ 4 が好ましい。

#### 【0 1 2 4】

本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料の構成層の少なくとも一層が表面抵抗率が 2 5℃ 相対湿度 2 5% の雰囲気下で  $10^{12}\Omega$  以下の導電性層を有することができる。

本発明に用いられる導電性物質としては、特開平 2-1 8 5 4 2 号公報第 2 頁左下 1 3 行目から同公報第 3 頁右上 7 行目に記載の導電性物質、具体的には、同公報第 2 頁右下 2 行目から同頁右下 1 0 行目に記載の金属酸化物、および同公報に記載の化合物 P-1 ~ P-7 の導電性高分子化合物、米国特許第 5, 5 7 5, 9 5 7 号明細書、特開平 1 0-1 4 2 7 3 8 号公報段落番号 [0 0 3 4] ~ [0 0 4 3]、特開平 1 1-2 2 3 9 0 1 号公報段落番号 [0 0 1 3] ~ [0 0 1 9] に記載の針状の金属酸化物等が用いることができる。

#### 【0 1 2 5】

本発明において、前記導電性物質のほかに、特開平 2-1 8 5 4 2 号公報第 4 頁右上 2 行目から第 4 頁右下下から 3 行目、特開平 3-3 9 9 4 8 号公報第 1 2 頁左下 6 行目から同公報第 1 3 頁右下 5 行目に記載の含フッ素界面活性剤を併用することによって、さらに良好な帯電防止性を得ることができる。

#### 【0 1 2 6】

本発明において、ハロゲン化銀乳剤層またはその他の親水性コロイド層には、塗布助剤、添加剤の分散・可溶化剤、滑性向上、接着防止および写真特性改良（例えば、現像促進、硬調化、増感、保存性）等の目的で、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、特開平 2-1 2 2 3 6 号公報第 9 頁右上 7 行目から同頁右下 3 行目に記載の界面活性剤、特開平 2-1 0 3 5 3 6 号公報第 1 8 頁左下 4 行目から同頁左下 7 行目に記載の PEG 系界面活性剤、具体的には、同公報に記載の化合物 VI-1 ~ VI-1 5 の化合物、特開平 2-1 8 5 4 2 号公報第 4 頁右上 2 行目から第 4 頁右下下から 3 行目、特開平 3-3 9 9 4 8 号公報第 1 2 頁

左下 6 行目から同公報第 13 頁右下 5 行目に記載の含フッ素界面活性剤を挙げることができる。

**【0127】**

本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料の自動搬送機における搬送性、耐傷性、圧力増減感特性等の改良の目的で、種々の滑り剤を用いることができる。例えば、特開平 2-103536 号公報第 19 頁左上 15 行目から同公報 19 頁右上 15 行目、特開平 4-214551 号公報段落番号 [0006] ~ [0031] に記載の滑剤を挙げることができる。

**【0128】**

本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料の塗膜の可塑剤として、特開平 2-103536 号公報第 19 頁左上 12 行目から同公報 19 頁右上 15 行目に記載の化合物を含有することができる。

**【0129】**

本発明において、親水性バインダーの架橋剤として、特開平 2-103536 号公報第 18 頁右上 5 行目から同頁右上 17 行目、特開平 5-297508 号公報段落番号 [0008] ~ [0011] に記載の化合物を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層および保護層を含めた親水性コロイド層の膨潤率は 50 ~ 200 % の範囲が好ましく、より好ましくは 70 ~ 180 % の範囲である。親水性コロイド層の膨潤率は、ハロゲン化銀写真感光材料における乳剤層および保護層を含めた親水性コロイド層の厚み (d0) を測定し、該ハロゲン化銀写真感光材料を 25℃ の蒸留水に 1 分間浸漬し、膨潤した厚み (△d) を測定し、膨潤率 (%) =  $\Delta d \div d0 \times 100$  の計算式によって求める。

**【0130】**

本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料の塗布後乾燥する際の乾燥、乾燥後にロール状に巻き取られるときの環境、加工、熱処理等は、特開平 10-268464 号公報段落番号 [0026] ~ [0032] に記載の方法で行うことが好ましい。

**【0131】**

本発明において、塗布後の感光材料に、塗布から現像処理までの任意の時点で

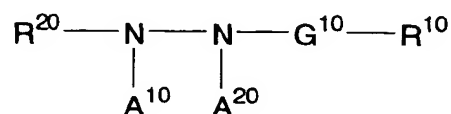
加熱処理をされることが好ましい。加熱処理は、塗布直後から引き続いて行ってもよいし、ある期間が経過してから行ってもよいが、短期間、例えば1日以内に加熱処理に入ることが好ましい。加熱処理は主に現像処理に耐える膜強度にするための硬膜反応促進のためであり、加熱処理条件は、硬膜剤の種類やその添加量、膜pH、所要する膜強度等によって適宜決定しなければならないが、30～60℃が好ましく、より好ましくは35℃～50℃である。加熱処理の期間は30分～10日間が好ましい。

#### 【0132】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、造核剤としてヒドラジン化合物を含有することが好ましい。特に、下記一般式(D)で表されるヒドラジン誘導体を少なくとも1種含有することが好ましい。

一般式(D)

#### 【化49】



#### 【0133】

式中、R<sup>20</sup>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表し、R<sup>10</sup>は水素原子またはブロック基を表し、G<sup>10</sup>は-CO-, -COCO-, -C(=S)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -PO(R<sup>30</sup>)-基(R<sup>30</sup>はR<sup>10</sup>に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、R<sup>10</sup>と異なってもよい。)、またはイミノメチレン基を表す。A<sup>10</sup>、A<sup>20</sup>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、または置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、または置換もしくは無置換のアシル基を表す。

#### 【0134】

一般式(D)において、R<sup>20</sup>で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

一般式 (D) において、 $R^{20}$ で表される芳香族基は単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。 $R^{20}$ で表されるヘテロ環基としては、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピペリジン環、トリアジン環等が挙げられる。

$R^{20}$ として好ましいものはアリール基であり、特に好ましくはフェニル基である。

#### 【0135】

$R^{20}$ が示す基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、N-置換の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イソチオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基または

その塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

これら置換基は、これらの置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0136】

R<sup>20</sup>が有していてもよい置換基として好ましくは、炭素数1～30のアルキル基（活性メチレン基を含む）、アラルキル基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、チオウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基（その塩を含む）、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、スルホ基（その塩を含む）、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

#### 【0137】

一般式(D)において、R<sup>10</sup>は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヒドラジノ基を表す。

#### 【0138】

R<sup>10</sup>で表されるアルキル基として好ましくは、炭素数1～10のアルキル基であり、例えばメチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ピリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、メタンスルホンアミドメチル基、ベンゼンスルホンアミドメチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、フェニルスルホニルメチル基、o-ヒドロキシベンジル基などが挙げられる。アルケニル基として好ましくは炭素数1から10のアルケニル基であり、例えばビニル基、2,2-ジシアノビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。アルキニル基として好ましくは炭素数1から10のア

ルキニル基であり、例えばエチニル基、2-メトキシカルボニルエチニル基等が挙げられる。アリール基としては単環もしくは縮合環のアリール基が好ましく、ベンゼン環を含むものが特に好ましい。例えばフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-メタンサルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4-シアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基などが挙げられる。

#### 【0139】

ヘテロ環基として好ましくは、少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5～6員の、飽和もしくは不飽和の、単環もしくは縮合環のヘテロ環基で、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基であってもよく、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基(N-置換)、ピペラジノ基、イミダゾリル基、インダゾリル基(4-ニトロインダゾリル基等)、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基(N-メチル-3-ピリジニオ基等)、キノリニオ基、キノリル基などがある。モルホリノ基、ピペリジノ基、ピリジル基、ピリジニオ基等が特に好ましい。

#### 【0140】

アルコキシ基としては炭素数1～8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としてはフェノキシ基が好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、および炭素数1～10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む)が好ましい。アミノ基の例としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等が挙げられる。ヒドラジノ基としては置換もしくは無置換のヒドラジノ基、または置換もしくは無置換のフェニルヒドラジノ基(4-ベンゼンサルホンアミドフェニルヒドラジノ基など)が特に好ましい。

#### 【0141】

R<sup>10</sup>で表される基は置換されていても良く、好ましい置換基としてはR<sup>20</sup>の置

換基として例示したものがあてはまる。

#### 【0 1 4 2】

一般式 (D) において  $R^{10}$  は  $G^{10}-R^{10}$  の部分を残余分子から分裂させ、 $-G^{10}-R^{10}$  部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭 6 3 - 2 9 7 5 1 号公報などに記載のものが挙げられる。

#### 【0 1 4 3】

一般式 (D) で表されるヒドラジン誘導体は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。かかる吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第 4, 3 8 5, 1 0 8 号明細書、同 4, 4 5 9, 3 4 7 号明細書、特開昭 5 9 - 1 9 5 2 3 3 号公報、同 5 9 - 2 0 0 2 3 1 号公報、同 5 9 - 2 0 1 0 4 5 号公報、同 5 9 - 2 0 1 0 4 6 号公報、同 5 9 - 2 0 1 0 4 7 号公報、同 5 9 - 2 0 1 0 4 8 号公報、同 5 9 - 2 0 1 0 4 9 号公報、特開昭 6 1 - 1 7 0 7 3 3 号公報、同 6 1 - 2 7 0 7 4 4 号公報、同 6 2 - 9 4 8 号公報、同 6 3 - 2 3 4 2 4 4 号公報、同 6 3 - 2 3 4 2 4 5 号公報、同 6 3 - 2 3 4 2 4 6 号公報に記載された基があげられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平 2 - 2 8 5 3 4 4 号公報に記載された基が挙げられる。

#### 【0 1 4 4】

一般式 (D) の  $R^{10}$  または  $R^{20}$  はその中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。本発明においてバラスト基とは、6 以上の炭素数を有する、直鎖もしくは分岐の、アルキル基（またはアルキレン基）、アルコキシ基（またはアルキレンオキシ基）、アルキルアミノ基（またはアルキレンアミノ基）、アルキルチオ基、あるいはこれらを部分構造として有する基を表し、さらに好ましくは炭素数 7 以上で炭素数 2 4 以下の、直鎖もしくは分岐の、アルキル基（またはアルキレン基）、アルコキシ基（またはアルキレンオキシ基）、アルキルアミノ基（またはアルキレンアミノ基）、アルキルチオ基、あるいはこれらを部分構造として有する



基を表す。またポリマーとしては、例えば特開平 1-100530 号公報に記載のものが挙げられる。

#### 【0145】

一般式 (D) の  $R^{10}$  または  $R^{20}$  は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでもよく、この時一般式 (D) で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表し、具体的には例えば特開昭 64-86134 号公報、特開平 4-16938 号公報、特開平 5-197091 号公報、国際公開 WO 95/32452 号公報、国際公開 WO 95/32453 号公報、特開平 9-179229 号公報、特開平 9-235264 号公報、特開平 9-235265 号公報、特開平 9-235266 号公報、特開平 9-235267 号公報等に記載された化合物が挙げられる。

#### 【0146】

一般式 (D) の  $R^{10}$  または  $R^{20}$  は、その中に、カチオン性基（具体的には、4 級のアニモニオ基を含む基、4 級化されたリン原子を含む基、または 4 級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等）、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、（アルキル、アリアル、またはヘテロ環）チオ基、あるいは解離性基（アルカリ性の現像液で解離しうる酸性度の低いプロトンを持つ基もしくは部分構造、あるいはまたその塩を意味し、具体的には、例えばカルボキシ基  $-\text{COOH}$ 、スルホ基  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、ホスホン酸基  $-\text{PO}_3\text{H}$ 、リン酸基  $-\text{OPO}_3\text{H}$ 、ヒドロキシ基  $-\text{OH}$  基、メルカプト基  $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  基、N-置換のスルホンアミド基  $-\text{SO}_2\text{NH}-$  基、 $-\text{CONHSO}_2-$  基、 $-\text{CONHSO}_2\text{NH}-$  基、 $-\text{NHCONHSO}_2-$  基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$  基、 $-\text{CONHCO}-$  基、活性メチレン基、含窒素ヘテロ環基に内在する  $-\text{NH}-$  基、またはこれらの塩等）が含まれていてもよい。これらの基が含まれる例としては、例えば特開平 7-234471 号公報、特開平 5-333466 号公報、特開平 6-19032 号公報、特開平 6-19031 号公報、特開平 5-45761 号公報、米国特許 4994365 号明細書、米国特許 4988604 号明細書、特開平 7-259240 号公報、特開平 7-5610 号公報、特開平 7-244348 号公報、独特許 4006032 号明細書、特開平 11-

7093号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0147】

一般式 (D) において  $A^{10}$ 、 $A^{20}$  は水素原子、炭素数 20 以下のアルキルまたはアリールスルホニル基 (好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が -0.5 以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数 20 以下のアシル基 (好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換基定数の和が -0.5 以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、または環状の置換もしくは無置換の脂肪族アシル基 (ここに置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基等が挙げられる)) である。 $A^{10}$ 、 $A^{20}$  としては水素原子が最も好ましい。

【0148】

次に本発明において、特に好ましいヒドラジン誘導体について述べる。

$R^{20}$  は置換フェニル基が特に好ましく、置換基としてはアルキル基、(アルキル、アリールまたはヘテロ環) オキシ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環) チオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、チオウレイド基、イソチオウレイド基、スルファモイルアミノ基、N-アシルスルファモイルアミノ基等が好ましく、アルキル基、(アルキル、アリールまたはヘテロ環) オキシ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環) チオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基がさらに好ましく、アルキル基、スルホンアミド基が最も好ましい。

【0149】

一般式 (D) で表されるヒドラジン誘導体は、 $R^{20}$  または  $R^{10}$  に、置換基として、直接または間接的に、バラスト基、ハロゲン化銀への吸着基、4 級のアンモニオ基を含む基、4 級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基、エチレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環) チオ基、アルカリ性の現像処理液中で解離しうる解離性基、もしくは多量体を形成しうるヒドラジノ基 ( $-NHNH-G^{10}-R^{10}$  で表される基) の少なくとも 1 つが置換されていることが特に好ましい。さらには、 $R^{20}$  の置換基として、直接または

間接的に、前述の何れか 1 つの基を有することが好ましく、最も好ましいのは、 $R^{20}$ がアルキル基またはベンゼンスルホンアミド基で置換されたフェニル基を表し、そのベンゼンスルホンアミド基のベンゼン環上の置換基またはアルキル基上の置換基として、直接または間接的に、前述の何れか 1 つの基を有する場合である。

#### 【0150】

$R^{10}$ で表される基のうち好ましいものは、 $G^{10}$ が  $-CO-$ 基の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、置換アリール基（置換基としては電子吸引性基または  $o$ -ヒドロキシメチル基が特に好ましい）であり、最も好ましくは水素原子またはアルキル基である。

$G^{10}$ が  $-COCO-$ 基の場合にはアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基が好ましい。

また  $G^{10}$ が  $-SO_2-$ 基の場合には、 $R^{10}$ はアルキル基、アリール基または置換アミノ基が好ましい。

#### 【0151】

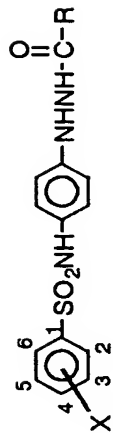
一般式 (D) において  $G^{10}$ は好ましくは  $-CO-$ 基または  $-COCO-$ 基であり、特に好ましくは  $-CO-$ 基である。

#### 【0152】

次に一般式 (D) で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

#### 【0153】

【化50】



	X=	R=	-H	-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> COOH (or -C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> COO <sup>⊖</sup> K <sup>⊕</sup> )	 CH <sub>2</sub> OH	-CONH-
D-1		3-NHCOC <sub>9</sub> H <sub>19</sub> (n)	1a	1b	1c	1d
D-2		3-NHCONH~S-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (n)	2a	2b	2c	2d
D-3		 Cl <sup>⊖</sup>	3a	3b	3c	3d
D-4		 Cl <sup>⊖</sup>	4a	4b	4c	4d
D-5		3-NHCO- N-N	5a	5b	5c	5d
D-6		3-NHCONH- SH	6a	6b	6c	6d
D-7		2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,3-SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	7a	7b	7c	7d

【0154】

【化 5 1】

	<div style="text-align: center;"> </div>	-H	-CF <sub>2</sub> H	<div style="text-align: center;"> </div>	<div style="text-align: center;"> </div>
	X=	R=			
D-8		<div style="text-align: center;"> </div>	8a	8e	8f
D-9		<div style="text-align: center;"> </div>	9a	9e	9f
D-10		<div style="text-align: center;"> </div>	10a	10e	10f
D-11		<div style="text-align: center;"> </div>	11a	11e	11f
D-12		<div style="text-align: center;"> </div>	12a	12e	12f
D-13		<div style="text-align: center;"> </div>	13a	13e	13f
D-14		<div style="text-align: center;"> </div>	14a	14e	14f

**【 0 1 5 5 】**

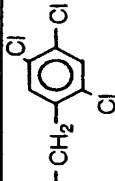
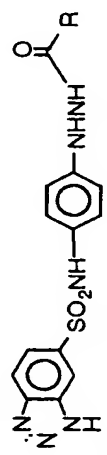
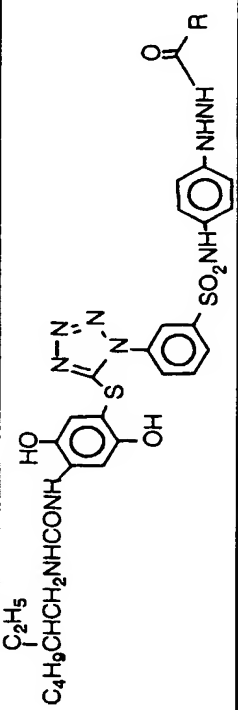
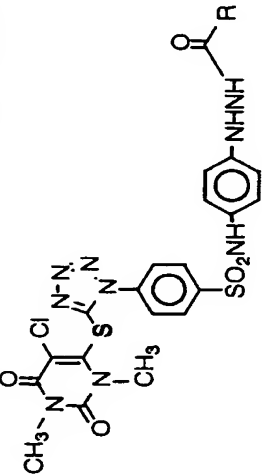
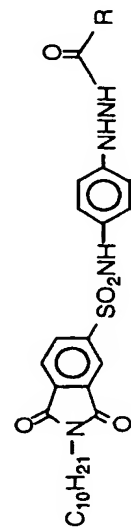
【化 5 2】



	Y=	X=	-CHO	-COCF <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
D-15	3-NHCOCH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> -CONHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl <sup>-</sup>		15a	15h	15i	15j
D-16	4-NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup>		16a	16h	16i	16j
D-17	3-SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		17a	17h	17i	17j
D-18	3,4-(CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		18a	18h	18i	18j
D-19	3-NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>		19a	19h	19i	19j
D-20	3-NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>		20a	20h	20i	20j
D-21	2-Cl-5-(N <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH		21a	21h	21i	21j

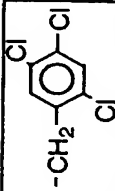
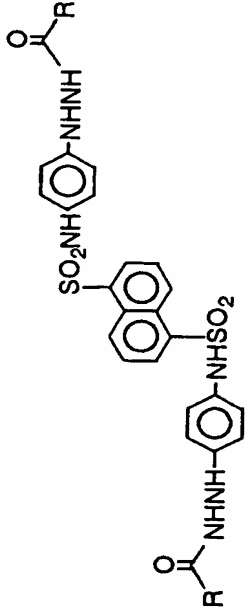
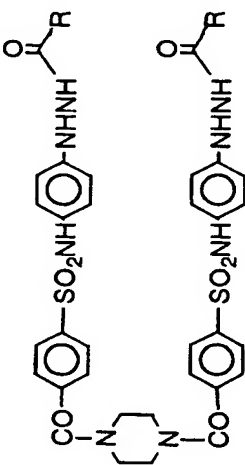
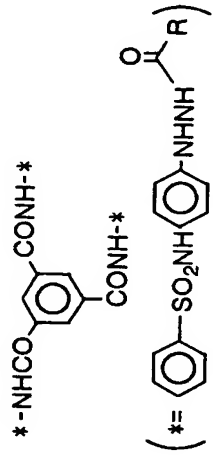
【 0 1 5 6 】

## 【化 53】

	R=	-H	-CF <sub>2</sub> H		-CONHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
D-22		22a	22e	22k	22l
D-23		23a	23e	23k	23l
D-24		24a	24e	24k	24l
D-25		25a	25e	25k	25l

## 【0157】

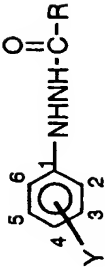
【化 5 4】

	R=	-H	-CF <sub>2</sub> H		-CONHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
D-26		26a	26e	26k	26l
D-27		27a	27e	27k	27l
D-28		28a	28e	28k	28l

【0158】



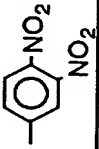
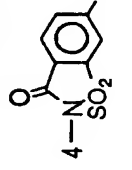
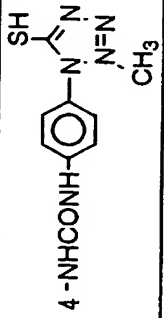
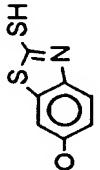
【化 5 5】



	Y=	R=	-H	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sup>-</sup>
D-29			29a	29m	29n	29f
D-30			30a	30m	30n	30f
D-31			31a	31m	31n	31f
D-32			32a	32m	32n	32f
D-33			33a	33m	33n	33f
D-34			34a	34m	34n	34f
D-35			35a	35m	35n	35f

【0 1 5 9】

【化 56】

	Y=	R=	-H	-C <sub>3</sub> F <sub>4</sub> -COOH	-CONHCH <sub>2</sub>	
D-36	2-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 4-NHCONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$		36a	36o	36p	36q
D-37	2-OCH <sub>2</sub> - 4-NHSO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		37a	37o	37p	37q
D-38	2-NHCOC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> - 4-NHSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		38a	38o	38p	38q
D-39			39a	39o	39p	39q
D-40	4-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		40a	40o	40p	40q
D-41			41a	41o	41p	41q
D-42	4-NHCO- 		42a	42o	42p	42q

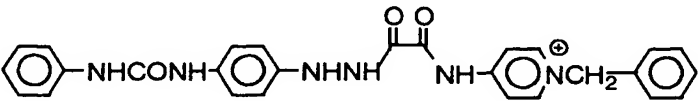
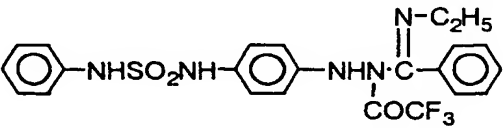
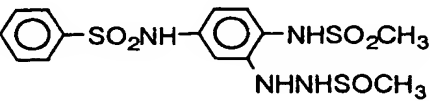
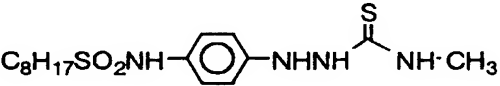
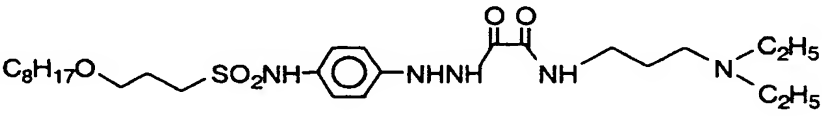
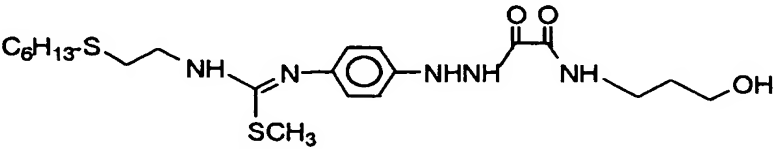
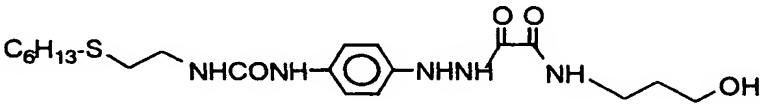
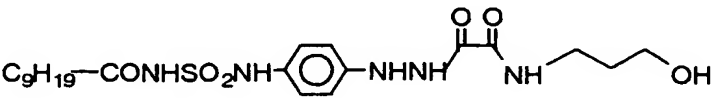
【0160】

【化57】

D-43	
D-44	
D-45	
D-46	
D-47	<p style="text-align: center;">x:y=3:97      平均分子量≒10万</p>
D-48	
D-49	

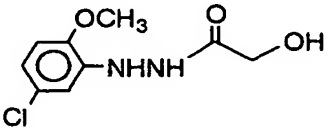
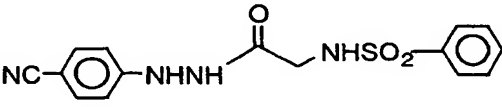
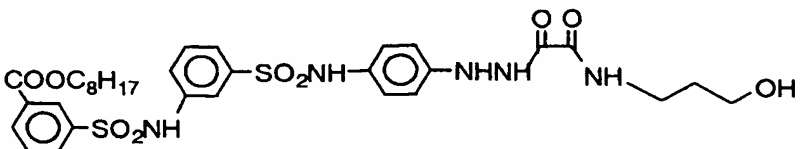
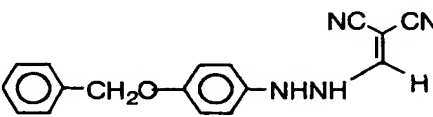
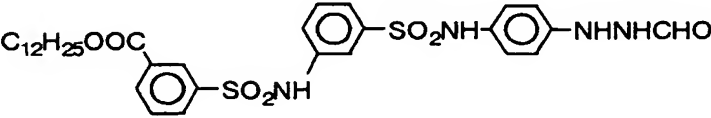
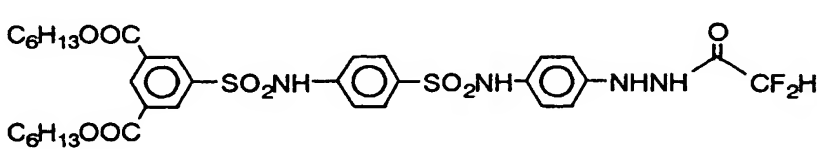
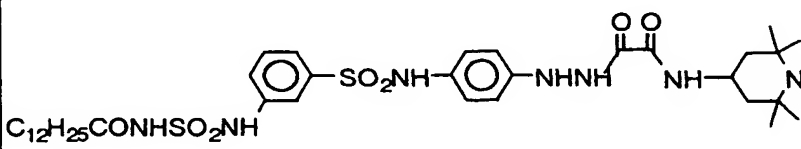
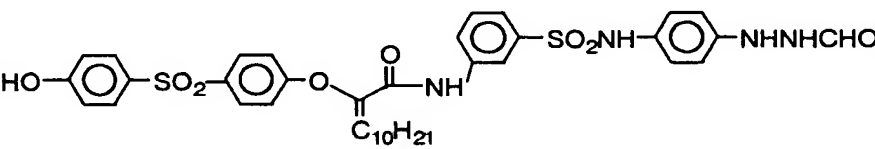
【0161】

## 【化 58】

No.	
D-50	
D-51	
D-52	
D-53	
D-54	
D-55	
D-56	
D-57	

## 【0162】

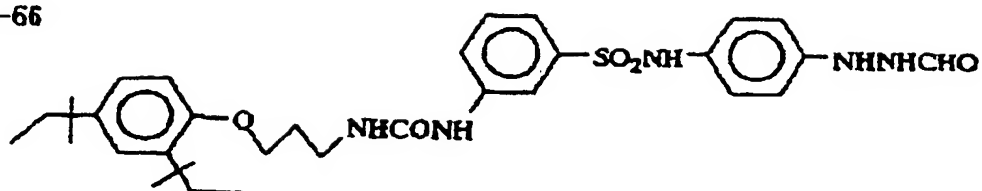
【化 59】

No.	
D-58	
D-59	
D-60	
D-61	
D-62	
D-63	
D-64	
D-65	

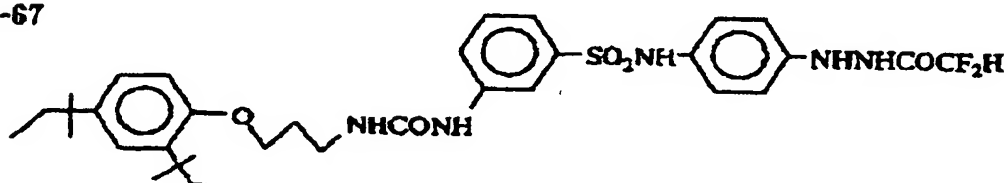
【0163】

## 【化 60】

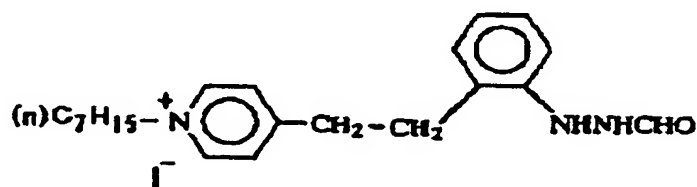
D-66



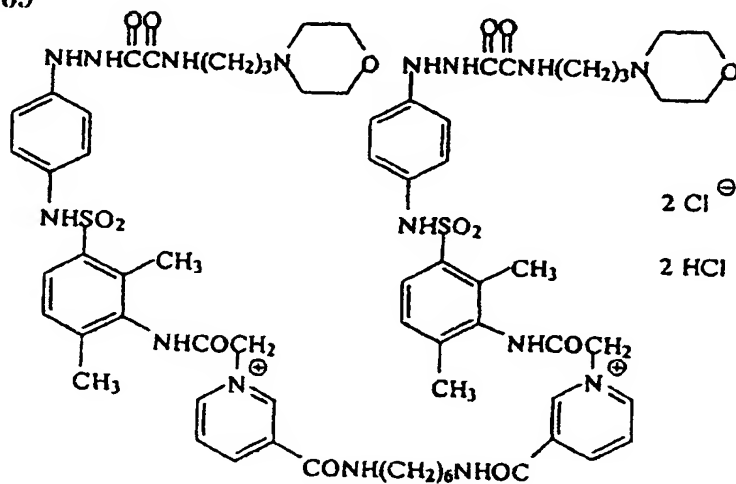
D-67



D-68



D-69



## 【0164】

本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のもの他に、下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

## 【0165】

特公平 6 - 7 7 1 3 8 号公報に記載の (化 1) で表される化合物で、具体的には同公報 3 頁、4 頁に記載の化合物。特公平 6 - 9 3 0 8 2 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報 8 頁～18 頁に記載の 1 - 3 8 の化合物。特開平 6 - 2 3 0 4 9 7 号公報に記載の一般式 (4)、一般式 (5) および一般式 (6) で表される化合物で、具体的には同公報 2 5 頁、2 6 頁に記載の化合物 4 - 1 ～化合物 4 - 1 0、2 8 頁～3 6 頁に記載の化合物 5 - 1 ～5 - 4 2、および 3 9 頁、4 0 頁に記載の化合物 6 - 1 ～化合物 6 - 7。特開平 6 - 2 8 9 5 2 0 号公報に記載の一般式 (1) および一般式 (2) で表される化合物で、具体的には同公報 5 頁～7 頁に記載の化合物 1 - 1) ～1 - 1 7) および 2 - 1)。特開平 6 - 3 1 3 9 3 6 号公報に記載の (化 2) および (化 3) で表される化合物で、具体的には同公報 6 頁～19 頁に記載の化合物。特開平 6 - 3 1 3 9 5 1 号公報に記載の (化 1) で表される化合物で、具体的には同公報 3 頁～5 頁に記載の化合物。特開平 7 - 5 6 1 0 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報 5 頁～10 頁に記載の化合物 I - 1 ～I - 3 8。特開平 7 - 7 7 7 8 3 号公報に記載の一般式 (II) で表される化合物で、具体的には同公報 1 0 頁～2 7 頁に記載の化合物 II - 1 ～II - 1 0 2。特開平 7 - 1 0 4 4 2 6 号公報に記載の一般式 (H) および一般式 (H a) で表される化合物で、具体的には同公報 8 頁～15 頁に記載の化合物 H - 1 ～H - 4 4。特開平 9 - 2 2 0 8 2 号公報に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式 (A)、一般式 (B)、一般式 (C)、一般式 (D)、一般式 (E)、一般式 (F) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 N - 1 ～N - 3 0。特開平 9 - 2 2 0 8 2 号公報に記載の一般式 (1) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 D - 1 ～D - 5 5。特開平 1 0 - 2 3 2 4 5 6 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 N - I ～N - XVIII、特開平 1 1 - 1 9 0 8 8 7 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 N - I ～N - XI、特開 2 0 0 1 - 1 0 9 0 9 4 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 II ～X、特開 2 0 0 1 - 1 0 0 3 5 1

号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物II~XV。この他、国際公開WO95/32452号公報、国際公開WO95/32453号公報、特開平9-179229号公報、特開平9-235264号公報、特開平9-235265号公報、特開平9-235266号公報、特開平9-235267号公報、特開平9-319019号公報、特開平9-319020号公報、特開平10-130275号公報、特開平11-7093号公報、特開平6-332096号公報、特開平7-209789号公報、特開平8-6193号公報、特開平8-248549号公報、特開平8-248550号公報、特開平8-262609号公報、特開平8-314044号公報、特開平8-328184号公報、特開平9-80667号公報、特開平9-127632号公報、特開平9-146208号公報、特開平9-160156号公報、特開平10-161260号公報、特開平10-221800号公報、特開平10-213871号公報、特開平10-254082号公報、特開平10-254088号公報、特開平7-120864号公報、特開平7-244348号公報、特開平7-333773号公報、特開平8-36232号公報、特開平8-36233号公報、特開平8-36234号公報、特開平8-36235号公報、特開平8-272022号公報、特開平9-22083号公報、特開平9-22084号公報、特開平9-54381号公報、特開平10-175946号公報、記載のヒドラジン誘導体。

#### 【0166】

本発明においてヒドラジン系造核剤は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、



コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

#### 【0167】

本発明においてヒドラジン系造核剤は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側の該ハロゲン化銀乳剤層、あるいは他の親水性コロイド層のどの層に添加してもよいが、該ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。また、2種類以上のヒドラジン系造核剤を併用して使用することもできる。

本発明において造核剤添加量はハロゲン化銀1モルに対し $1 \times 10^{-4}$ 以上が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルがより好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルが最も好ましい。

#### 【0168】

ヒドラジン系造核剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料は、網%変化が15%以下で $\gamma$ 値が10以上である事が好ましい。

#### 【0169】

本発明においては、感光材料中に造核促進剤としてアミン誘導体、オニウム塩、ジスルフィド誘導体またはヒドロキシメチル誘導体を内蔵しても良い。本発明に用いられる造核促進剤の例として、特開平7-77783号公報48頁2行～37行に記載の化合物で、具体的には49頁～58頁に記載の化合物A-1)～A-73)；特開平7-84331号公報に記載の(化21)、(化22)および(化23)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～8頁に記載の化合物；特開平7-104426号公報に記載の一般式〔Na〕および一般式〔Nb〕で表される化合物で、具体的には同公報16頁～20頁に記載のNa-1～Na-22の化合物およびNb-1～Nb-12の化合物；特開平8-272023号公報に記載の一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)および一般式(7)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の1-1～1-19の化合物、2-1～2-22の化合物、3-1～3-36の化合物、4-1～4-5の化合物、5-1～5-41の化合物、6-1～6-58の化合物、および7-1～7-38の化合物；特開平9-297377号公報のp55, カラム108の8行～p69, カラム136の44行

までに記載の造核促進剤を挙げることができる。

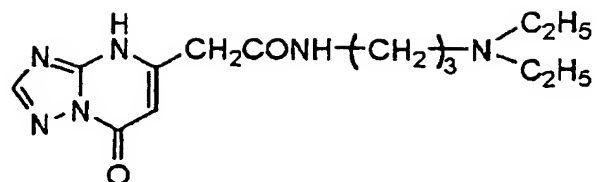
【0 1 7 0】

本発明に用いられる造核促進剤の具体例を以下に示す。但し、本発明で用いることができる造核促進剤は以下の化合物に限定されるものではない。

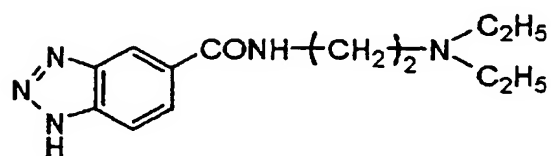
【0 1 7 1】

【化 6 1】

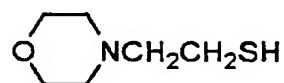
A-1)



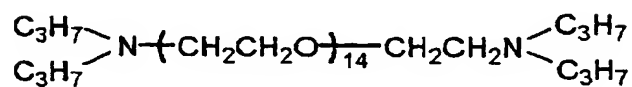
A-2)



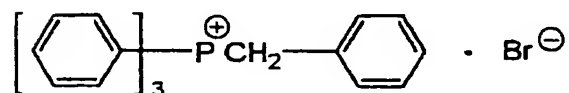
A-3)



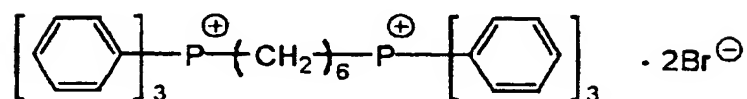
A-4)



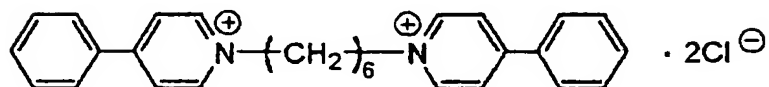
A-5)



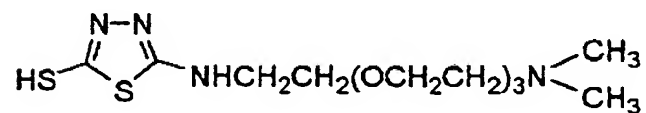
A-6)



A-7)



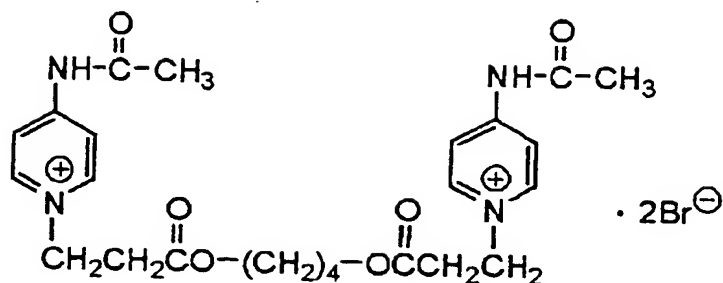
A-8)



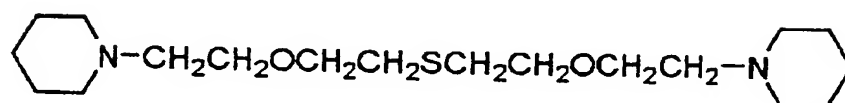
【 0 1 7 2 】

## 【化 6 2】

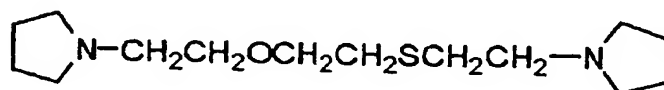
A-9)



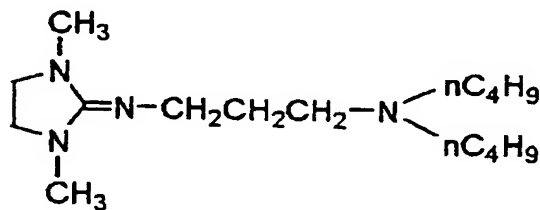
A-10)



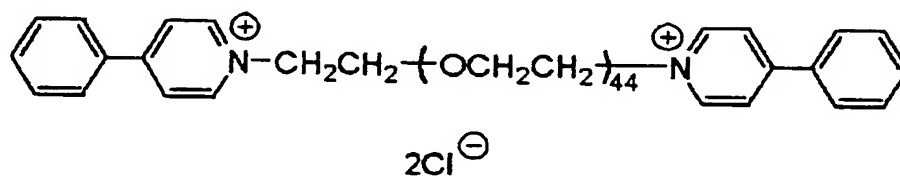
A-11)



A-12)



A-13)



## 【0173】

本発明で用いられる造核促進剤は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、造核促進剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

#### 【0174】

造核促進剤は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側の該ハロゲン化銀乳剤層、あるいは他の親水性コロイド層のどの層に添加してもよいが、該ハロゲン化銀乳剤層に隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。

造核促進剤の添加量 (mol/mol Ag) は、造核剤の添加量 (mol/mol Ag) に対して 1～8 倍が好ましく、より好ましくは 1～6 倍である。また、2 種類以上の造核促進剤を併用して使用することもできる。

#### 【0175】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる各種添加剤に関しては、特に制限はなく、例えば下記箇所に記載されたものを好ましく用いることができる。

すなわち、特開平 3-39948 号公報第 10 頁右下 11 行目から同公報第 12 頁左下 5 行目に記載のポリヒドロキシベンゼン化合物、具体的には、同公報に記載の化合物 (III) - 1～25 の化合物；特開平 1-118832 号公報に記載の一般式 (I) で表される実質的には可視域に吸収極大をたない化合物、具体的には、同公報に記載の化合物 I-1～I-26 の化合物；特開平 2-103536 号公報第 17 頁右下 19 行目から同公報 18 頁右上 4 行目に記載のカブリ防止剤；特開平 2-103536 号公報第 18 頁左下 12 行目から同頁左下 20 行目に記載のポリマーラテックス；特開平 9-179228 号公報に記載の一般式 (I) で表される活性メチレン基を有するポリマーラテックスで、具体的には同明細書に記載の化合物 I-1～I-16；特開平 9-179228 号公報に記載のコア/シェル構造を有するポリマーラテックスで、具体的には同明細書に記載の化合物 P-1～P-55；特開平 7-104413 号公報第 14 頁左 1 行目から同頁右 30 行目に記載の酸性ポリマーラテックスで、具体的には同公報 15

頁に記載の化合物 I I - 1) ~ I I - 9) ; 特開平 2 - 1 0 3 5 3 6 号公報第 1 9 頁左上 1 5 行目から同公報 1 9 頁右上 1 5 行目に記載のマット剤、滑り剤、可塑剤; 特開平 2 - 1 0 3 5 3 6 号公報第 1 8 頁右上 5 行目から同頁右上 1 7 行目に記載の硬膜剤; 特開平 2 - 1 0 3 5 3 6 号公報第 1 8 頁右下 6 行目から同公報 1 9 頁左上 1 行目に記載の酸基を有する化合物; 特開平 2 - 1 8 5 4 2 号公報第 2 頁左下 1 3 行目から同公報第 3 頁右上 7 行目に記載の導電性物質、具体的には、同公報第 2 頁右下 2 行目から同頁右下 1 0 行目に記載の金属酸化物、および同公報に記載の化合物 P - 1 ~ P - 7 の導電性高分子化合物; 特開平 2 - 1 0 3 5 3 6 号公報第 1 7 頁右下 1 行目から同頁右上 1 8 行目に記載の水溶性染料; 特開平 7 - 1 7 9 2 4 3 号公報記載の一般式 (F A)、一般式 (F A 1)、一般式 (F A 2)、一般式 (F A 3) で表される固体分散染料、具体的には同公報記載の化合物 F 1 ~ F 3 4、特開平 7 - 1 5 2 1 1 2 号公報記載の (II - 2) ~ (II - 2 4)、特開平 7 - 1 5 2 1 1 2 号公報記載の (III - 5) ~ (III - 1 8)、特開平 7 - 1 5 2 1 1 2 号公報記載の (IV - 2) ~ (IV - 7)。特開平 2 - 2 9 4 6 3 8 号公報および特開平 5 - 1 1 3 8 2 号公報に記載の固体分散染料; 特開平 2 - 1 2 2 3 6 号公報第 9 頁右上 7 行目から同頁右下 3 行目に記載の界面活性剤、特開平 2 - 1 0 3 5 3 6 号公報第 1 8 頁左下 4 行目から同頁左下 7 行目に記載の P E G 系界面活性剤; 特開平 3 - 3 9 9 4 8 号公報第 1 2 頁左下 6 行目から同公報第 1 3 頁右下 5 行目に記載の含フッ素界面活性剤、具体的には、同公報に記載の化合物 I - 1 ~ I - 1 5 の化合物; 特開平 5 - 2 7 4 8 1 6 号公報に記載の酸化されることにより現像抑制剤を放出しうるレドックス化合物、好ましくは同公報に記載の一般式 (R - 1)、一般式 (R - 2)、一般式 (R - 3) で表されるレドックス化合物、具体的には、同公報に記載の化合物 R - 1 ~ R - 6 8 の化合物; 特開平 2 - 1 8 5 4 2 号公報第 3 頁右下 1 行目から 2 0 行目に記載のバインダーを挙げることができる。

#### 【0176】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、ベンゾトリアゾール系化合物の存在下で現像処理する。ベンゾトリアゾール系化合物は一般に感光材料中に添加してもよいし現像液中に添加してもよいが、本発明では少なくとも感光材料中に添加す

る。ベンゾトリアゾール系化合物は、ハロゲン化銀乳剤層側や支持体を挟んでハロゲン化銀乳剤層との反対側に添加してもよい。好ましくはハロゲン化銀乳剤層側がよい。

#### 【0177】

本発明に用いられるベンゾトリアゾール系化合物は、いかなる構造の物を用いてもよいが下記に示す構造の物が好ましい。

- (1) 5, 6-ジメチルベンゾトリアゾール
- (2) 5-ブチルベンゾトリアゾール
- (3) 5-メチルベンゾトリアゾール
- (4) 5-クロロベンゾトリアゾール
- (5) 5-ブロモベンゾトリアゾール
- (6) 5, 6-ジクロロベンゾトリアゾール
- (7) 4, 6-ジクロロベンゾトリアゾール
- (8) 5-ニトロベンゾトリアゾール
- (9) 4-ニトロ-6-クロロベンゾトリアゾール
- (10) 4, 5, 6-トリクロロベンゾトリアゾール
- (11) 5-カルボキシベンゾトリアゾール
- (12) 5-スルホベンゾトリアゾール
- (13) 5-メトキシカルボニルベンゾトリアゾール
- (14) 5-アミノベンゾトリアゾール
- (15) 5-ブトキシベンゾトリアゾール
- (16) 5-ウレイドベンゾトリアゾール
- (17) ベンゾトリアゾール

#### 【0178】

ベンゾトリアゾール系化合物で特に好ましいものは、ベンゾトリアゾールまたは5-メチルベンゾトリアゾールである。

ベンゾトリアゾール系化合物の添加量は、ハロゲン化銀写真感光材料の場合ハロゲン化銀 1 mol に対して  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$  mol が好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-2}$  mol が特に好ましい。

現像液に添加する場合は、 $7.5 \times 10^{-5} \sim 7.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  が好ましく、 $7.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  が特に好ましい。

また、ベンゾトリアゾール系化合物は2種以上併用して使用してもよいし、ハロゲン化銀写真感光材料と現像液添加を併用してもよい。

#### 【0179】

以下に本発明における現像液、定着液などの処理剤および処理方法等について述べるが、言うまでもなく本発明は以下の記述および具体例に限定されるものではない。

#### 【0180】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理には、公知の方法のいずれを用いることもできるし、現像処理液には公知のものを用いることができる。

#### 【0181】

本発明に使用する現像液（以下、現像開始液および現像補充液の双方をまとめて現像液という。）に用いる現像主薬には特別な制限はないが、ジヒドロキシベンゼン類や、アスコルビン酸誘導体、ヒドロキノンモノスルホン酸塩を含むことが好ましく、単独使用でも併用でもよい。特に、ジヒドロキシベンゼン系現像主薬およびこれと超加成性を示す補助現像主薬を含有することが好ましく、ジヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸誘導体と1-フェニル-3-ピラゾリドン類の組み合わせ、またはジヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸誘導体とp-アミノフェノール類の組み合わせなどを挙げることができる。

本発明に用いる現像主薬において、ジヒドロキシベンゼン現像主薬としてはヒドロキノン、クロロヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン、メチルヒドロキノンなどがあるが、特にヒドロキノンが好ましい。またアスコルビン酸誘導体現像主薬としては、アスコルビン酸およびイソアスコルビン酸とそれらの塩があるが、特にエリソルビン酸ナトリウムが素材コストの点から好ましい。

#### 【0182】

本発明に用いる1-フェニル-3-ピラゾリドンまたはその誘導体の現像主薬としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4、4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-



ピラゾリドンなどがある。

本発明に用いる p-アミノフェノール系現像主薬として N-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-( $\beta$ -ヒドロキシフェニル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、o-メトキシ-p-(N、N-ジメチルアミノ)フェノール、o-メトキシ-p-(N-メチルアミノ)フェノールなどがあるが、なかでも N-メチル-p-アミノフェノール、または特開平 9-297377 号公報および特開平 9-297378 号公報に記載のアミノフェノール類が好ましい。

#### 【0183】

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬は通常 0.05 mol/L ~ 0.8 mol/L の量で用いられるのが好ましい。またジヒドロキシベンゼン類と 1-フェニル-3-ピラゾリドン類もしくは p-アミノフェノール類の組み合わせを用いる場合には前者を 0.05 mol/L ~ 0.6 mol/L、好ましくは 0.10 mol/L ~ 0.5 mol/L、後者を 0.06 mol/L 以下、好ましくは 0.03 mol/L ~ 0.003 mol/L の量で用いるのが好ましい。

#### 【0184】

アスコルビン酸誘導体現像主薬は、通常 0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L の量で用いられるのが好ましく、0.05 mol/L ~ 0.3 mol/L がより好ましい。またアスコルビン酸誘導体と 1-フェニル-3-ピラゾリドン類もしくは p-アミノフェノール類の組み合わせを用いる場合にはアスコルビン酸誘導体を 0.01 mol/L ~ 0.5 mol/L、1-フェニル-3-ピラゾリドン類もしくは p-アミノフェノール類を 0.005 mol/L ~ 0.2 mol/L の量で用いるのが好ましい。

#### 【0185】

本発明で感光材料を処理する際の現像液には、通常用いられる添加剤（たとえば現像主薬、アルカリ剤、pH 緩衝剤、保恒剤、キレート剤等）を含有する事ができる。以下にこれらの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明で感光材料を現像処理する際の現像液に用いられる緩衝剤としては、炭

酸塩、特開昭62-186259号公報に記載のほう酸、特開昭60-93433号公報に記載の糖類（たとえばサッカロース）、オキシム類（たとえばアセトオキシム）、フェノール類（たとえば5-スルホサリチル酸）、第3リン酸塩（たとえばナトリウム塩、カリウム塩）などが用いられ、好ましくは炭酸塩が用いられる。緩衝剤、特に炭酸塩の使用量は、好ましくは0.05mol/L以上、特に0.08～1.0mol/Lである。

#### 【0186】

本発明に用いられる保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は好ましくは0.2mol/L以上、特に0.3mol/L以上用いられるが、あまりに多量添加すると現像液中の銀汚れの原因になるので、上限は1.2mol/Lとするのが望ましい。特に好ましくは、0.35～0.7mol/Lである。

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬の保恒剤として、亜硫酸塩と併用して前記のアスコルビン酸誘導体を少量使用してもよい。なかでも素材コストの点からエリソルビン酸ナトリウムを用いることが好ましい。添加量はジヒドロキシベンゼン系現像主薬に対して、モル比で0.03～0.12の範囲が好ましく、特に好ましくは0.05～0.10の範囲である。保恒剤としてアスコルビン酸誘導体を使用する場合には現像液中にホウ素化合物を含まないことが好ましい。

#### 【0187】

上記以外に用いられる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウムのような現像抑制剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミドのような有機溶剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、イミダゾールまたはその誘導体等の現像促進剤、ヘテロ環メルカプト化合物（たとえば3-（5-メルカプトテトラゾール-1-イル）ベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなど）、特開昭62-212651号公報に記載の化合物を物理現像ムラ防止剤として添加することもできる。

また、メルカプト系化合物、インダゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化

合物をカブリ防止剤または黒ポツ (black pepper) 防止剤として含んでもよい。具体的には、5-ニトロインダゾール、5-p-ニトロベンゾイルアミノインダゾール、1-メチル-5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-メチル-5-ニトロインダゾール、5-ニトロベンゾイミダゾール、2-イソプロピル-5-ニトロベンゾイミダゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、4-((2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル) チオ) ブタンスルホン酸ナトリウム、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオールなどを挙げることができる。これらの添加剤の量は、通常現像液 1 L あたり 0.01 ~ 10 mmol であり、より好ましくは 0.1 ~ 2 mmol である。

#### 【0188】

さらに現像液中には各種の有機、無機のキレート剤を単独または併用で用いることができる。

無機キレート剤としてはたとえば、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどを用いることができる。

一方、有機キレート剤としては、主に有機カルボン酸、アミノポリカルボン酸、有機ホスホン酸、アミノホスホン酸および有機ホスホノカルボン酸を用いることができる。

有機カルボン酸としてはたとえば、アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グルコン酸、アジピン酸、ピメリン酸、アシエライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。

#### 【0189】

アミノポリカルボン酸としてはたとえば、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミンモノヒドロキシエチル三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコールエーテル四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、その他特開昭 52-25632 号公報、同 55-67747 号公報、同 57-1026

24号公報、および特公昭53-40900号公報に記載の化合物を挙げることができる。

#### 【0190】

有機ホスホン酸としては、たとえば米国特許第3,214,454号明細書、同3,794,591号明細書および西独特許公開2,227,369号明細書等に記載のヒドロキシアルキリデンンジホスホン酸やリサーチ・ディスクロージャー第181巻, Item 18170 (1979年5月号) 等に記載の化合物が挙げられる。

アミノホスホン酸としては、たとえばアミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等が挙げられるが、その他上記リサーチ・ディスクロージャー18170、特開昭57-208554号公報、同54-61125号公報、同55-29883号公報、同56-97347号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

#### 【0191】

有機ホスホノカルボン酸としては、たとえば特開昭52-102726号公報、同53-42730号公報、同54-121127号公報、同55-4024号公報、同55-4025号公報、同55-126241号公報、同55-65955号公報、同55-65956号公報および前述のリサーチ・ディスクロージャー18170等に記載の化合物を挙げることができる。

#### 【0192】

これらのキレート剤の中で特にジエチレントリアミン類が好ましい。ジエチレントリアミン類の中でもジエチレントリアミン五酢酸およびその金属塩がより好ましい。

#### 【0193】

これらの有機および／または無機のキレート剤は、前述のものに限定されるものではない。また、アルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用してもよい。これらのキレート剤の添加量としては、現像液1Lあたり好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{mol}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{mol}$ である。

#### 【0194】

さらに、現像液中に銀汚れ防止剤として、たとえば特開昭 5 6 - 2 4 3 4 7 号公報、特公昭 5 6 - 4 6 5 8 5 号公報、特公昭 6 2 - 2 8 4 9 号公報、特開平 4 - 3 6 2 9 4 2 号公報、特開平 8 - 6 2 1 5 号公報に記載の化合物の他、メルカプト基を 1 つ以上有するトリアジン（たとえば特公平 6 - 2 3 8 3 0、特開平 3 - 2 8 2 4 5 7 号公報、特開平 7 - 1 7 5 1 7 8 号公報に記載の化合物）、同ピリミジン（たとえば 2 - メルカプトピリミジン、2、6 - ジメルカプトピリミジン、2、4 - ジメルカプトピリミジン、5、6 - ジアミノ - 2、4 - ジメルカプトピリミジン、2、4、6 - トリメルカプトピリミジン、特開平 9 - 2 7 4 2 8 9 号公報記載の化合物など）、同ピリジン（たとえば 2 - メルカプトピリジン、2、6 - ジメルカプトピリジン、3、5 - ジメルカプトピリジン、2、4、6 - トリメルカプトピリジン、特開平 7 - 2 4 8 5 8 7 号公報に記載の化合物など）、同ピラジン（たとえば 2 - メルカプトピラジン、2、6 - ジメルカプトピラジン、2、3 - ジメルカプトピラジン、2、3、5 - トリメルカプトピラジンなど）、同ピリダジン（たとえば 3 - メルカプトピリダジン、3、4 - ジメルカプトピリダジン、3、5 - ジメルカプトピリダジン、3、4、6 - トリメルカプトピリダジンなど）、特開平 7 - 1 7 5 1 7 7 号公報に記載の化合物、米国特許 5 4 5 7 0 1 1 号明細書に記載のポリオキシアルキルホスホン酸エステルなどを用いることができる。これらの銀汚れ防止剤は単独または複数の併用で用いることができ、添加量は現像液 1 L あたり 0. 0 5 ~ 1 0 mm o l が好ましく、0. 1 ~ 5 mm o l がより好ましい。

また、溶解助剤として特開昭 6 1 - 2 6 7 7 5 9 号公報記載の化合物を用いることができる。

さらに必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬膜剤等を含んでもよい。

#### 【0 1 9 5】

現像液の好ましい p H は 9. 0 ~ 1 1. 0 であり、特に好ましくは 9. 2 ~ 1 1. 0、さらに好ましくは 9. 5 ~ 1 1. 0 の範囲である。p H 調整に用いるアルカリ剤には通常の水溶性無機アルカリ金属塩（たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）を用いることができる。

#### 【0 1 9 6】

使用される現像液 1 L に 0.1 mol の水酸化ナトリウムを加えたときの pH 上昇が 0.4 以上であることがこのましく、さらに好ましくは 0.4 ~ 1.0 である。

#### 【0197】

現像液のカチオンとしては、ナトリウムイオンに比べてカリウムイオンの方が現像抑制をせず、またフリンジと呼ばれる黒化部のまわりのギザギザが少ない。さらに、濃縮液として保存する場合には一般にカリウム塩のほうが溶解度が高く好ましい。しかしながら、定着液においてはカリウムイオンは銀イオンと同程度に定着阻害をすることから、現像液のカリウムイオン濃度が高いと、感光材料により現像液が持ち込まれることにより定着液中のカリウムイオン濃度が高くなり、好ましくない。以上のことから現像液におけるカリウムイオンとナトリウムイオンのモル比率は 20 : 80 ~ 80 : 20 の間であることが好ましい。カリウムイオンとナトリウムイオンの比率は、pH 緩衝剤、pH 調整剤、保恒剤、キレート剤などの対カチオンで、上記の範囲で任意に調整できる。

#### 【0198】

現像液の補充量は、感光材料 1 m<sup>2</sup> につき 323 ml 以下であり、323 ~ 30 ml が好ましく、323 ~ 120 ml が最も好ましい。現像補充液は、現像開始液と同一の組成および／または濃度を有していてもよいし、開始液と異なる組成および／または濃度を有していてもよい。

#### 【0199】

本発明における定着処理剤の定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムアンモニウムが使用できる。定着剤の使用量は適宜かえることができるが、一般には約 0.7 ~ 約 3.0 mol / L である。

#### 【0200】

本発明における定着液は、硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩、水溶性クロム塩を含んでもよく、水溶性アルミニウム塩が好ましい。それにはたとえば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明礬、硫酸アルミニウムアンモニウム、硝酸アルミニウム、乳酸アルミニウムなどがある。これらは使用液におけるアルミニウムイオン濃度として、0.01 ~ 0.15 mol / L で含まれるこ

とが好ましい。

なお、定着液を濃縮液または固形剤として保存する場合、硬膜剤などを別パートとした複数のパートで構成してもよいし、すべての成分を含む一剤型の構成としてもよい。

#### 【0201】

定着処理剤には所望により保恒剤（たとえば亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩などを  $0.015 \text{ mol/L}$  以上、好ましくは  $0.02 \text{ mol/L} \sim 0.3 \text{ mol/L}$ ）、pH 緩衝剤（たとえば酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸、コハク酸、アジピン酸などを  $0.1 \text{ mol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは  $0.2 \text{ mol/L} \sim 0.7 \text{ mol/L}$ ）、アルミニウム安定化能や硬水軟化能のある化合物（たとえばグルコン酸、イミノジ酢酸、5-スルホサリチル酸、グルコヘプタン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸、タイロン、アスコルビン酸、グルタル酸、アスパラギン酸、グリシン、システイン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸やこれらの誘導体およびこれらの塩、糖類などを  $0.001 \text{ mol/L} \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 、好ましくは  $0.005 \text{ mol/L} \sim 0.3 \text{ mol/L}$ ）を含むことができ、近年の環境保護の点からホウ素系化合物は含まない方がよい。

#### 【0202】

このほか、特開昭 62-78551 号公報に記載の化合物、pH 調整剤（たとえば水酸化ナトリウム、アンモニア、硫酸など）、界面活性剤、湿潤剤、定着促進剤等も含むことができる。界面活性剤としては、たとえば硫酸化物スルホン酸化物などのアニオン界面活性剤、ポリエチレン系界面活性剤、特開昭 57-6840 号公報記載の両性界面活性剤が挙げられ、公知の消泡剤を使用することもできる。湿潤剤としては、アルカノールアミン、アルキレングリコール等がある。定着促進剤としては、特開平 6-308681 号公報に記載のアルキルおよびアリル置換されたチオスルホン酸およびその塩や、特公昭 45-35754 号公報、同 58-122535 号公報、同 58-122536 号公報記載のチオ尿素誘導体、分子内に 3 重結合を有するアルコール、米国特許 4126459 号明細書

記載のチオエーテル化合物、特開昭64-4739号公報、特開平1-4739号公報、同1-159645号公報および同3-101728号公報に記載のメルカプト化合物、同4-170539号公報に記載のメソイオン化合物、チオシアン酸塩を含むことができる。

#### 【0203】

本発明における定着液のpHは、4.0以上が好ましく、より好ましくは4.5～6.0を有する。定着液は処理により現像液が混入してpHが上昇するが、この場合、硬膜定着液では6.0以下好ましくは5.7以下であり、無硬膜定着液においては7.0以下好ましくは6.7以下である。

#### 【0204】

定着液の補充量は、感光材料1m<sup>2</sup>につき500ml以下であり、390ml以下が好ましく、320～80mlがより好ましい。補充液は、開始液と同一の組成および／または濃度を有していてもよいし、開始液と異なる組成および／または濃度を有していてもよい。

#### 【0205】

定着液は電解銀回収などの公知の定着液再生方法により再生使用することができる。再生装置としては、たとえば富士写真フイルム(株)社製FS-2000などがある。

また、活性炭などの吸着フィルターを使用して、色素などを除去することも好ましい。

#### 【0206】

本発明における現像および定着処理剤が液剤の場合、たとえば特開昭61-73147号公報に記載されたような、酸素透過性の低い包材で保管する事が好ましい。さらにこれらの液が濃縮液の場合、所定の濃度になるように、濃縮液1部に対して水0.2～3部の割合で希釈して使用される。

#### 【0207】

本発明における現像処理剤および定着処理剤は固形にしても液剤同様の結果が得られるが、保存安定性等の観点からは、固形処理剤が好ましい。以下に固形処理剤に関する記述を行う。



本発明における固形剤は、公知の形態（粉状、粒状、顆粒状、塊状、錠剤、コンパクター、ブリケット、板状、棒状、ペースト状など）が使用できる。これらの固形剤は、接触して互いに反応する成分を分離するために、水溶性のコーティング剤やフィルムで被覆してもよいし、複数の層構成にして互いに反応する成分を分離してもよく、これらを併用してもよい。

#### 【0208】

被覆剤、造粒助剤には公知のものが使用できるが、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリスチレンスルホン酸、ビニル系化合物が好ましい。この他、特開平5-45805号公報カラム2の48行～カラム3の13行目が参考になる。

#### 【0209】

複数の層構成にする場合は、接触しても反応しない成分を互いに反応する成分の間にはさんだ構成にして錠剤やブリケット等に加工してもよいし、公知の形態の成分を同様の層構成にして包装してもよい。これらの方法は、たとえば特開昭61-259921号公報、同4-16841号公報、同4-78848号公報、同5-93991号公報等に表示されている。

#### 【0210】

固形処理剤の嵩密度は、 $0.5 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、特に錠剤は $1.0 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、顆粒は $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。

#### 【0211】

本発明における固形処理剤の製法は、公知のいずれの方法を用いることができる。たとえば、特開昭61-259921号公報、特開平4-15641号公報、特開平4-16841号公報、同4-32837号公報、同4-78848号公報、同5-93991号公報、特開平4-85533号公報、同4-85534号公報、同4-85535号公報、同5-134362号公報、同5-197070号公報、同5-204098号公報、同5-224361号公報、同6-138604号公報、同6-138605号公報、同8-286329号公報等を参考にすることができる。

**【0212】**

より具体的には転動造粒法、押し出し造粒法、圧縮造粒法、解砕造粒法、攪拌造粒法、スプレードライ法、溶解凝固法、ブリケッティング法、ローラーコンパクティング法等を用いることができる。

**【0213】**

本発明における固形剤は、表面状態（平滑、多孔質等）や部分的に厚みを変えたり、中空状のドーナツ型にしたりして溶解性を調節することもできる。さらに、複数の造粒物に異なった溶解性を与えたり、溶解性の異なる素材の溶解度を合わせるために、複数の形状をとることも可能である。また、表面と内部で組成の異なる多層の造粒物でもよい。

**【0214】**

固形剤の包材は、酸素および水分透過性の低い材質が好ましく、包材の形状は袋状、筒状、箱状などの公知のものが使用できる。また、特開平6-242585号公報～同6-242588号公報、同6-247432号公報、同6-247448号公報、同6-301189号公報、同7-5664号公報、同7-5666号公報～同7-5669号公報に開示されているような折り畳み可能な形状にすることも、廃包材の保管スペース削減のためには好ましい。これらの包材は、処理剤の取り出し口にスクリュキャップや、プルトップ、アルミシールをつけたり、包材をヒートシールしてもよいが、このほかの公知のものを使用してもよく、特に限定はしない。さらに環境保全上、廃包材をリサイクルまたはリユースすることが好ましい。

**【0215】**

本発明の固形処理剤の溶解および補充の方法としては特に限定はなく、公知の方法を使用することができる。これらの方法としてはたとえば、攪拌機能を有する溶解装置で一定量を溶解し補充する方法、特開平9-80718号公報に記載されているような溶解部分と完成液をストックする部分とを有する溶解装置で溶解し、ストック部から補充する方法、特開平5-119454号公報、同6-19102号公報、同7-261357号公報に記載されているような自動現像機の循環系に処理剤を投入して溶解・補充する方法、溶解槽を内蔵する自動現像機

で感光材料の処理に応じて処理剤を投入し溶解する方法などがあるが、このほかの公知のいずれの方法を用いることもできる。また処理剤の投入は、人手で行ってもよいし、特開平 9 - 1 3 8 4 9 5 号公報に記載されているような開封機構を有する溶解装置や自動現像機で自動開封、自動投入してもよく、作業環境の点からは後者が好ましい。具体的には取り出し口を突き破る方法、はがす方法、切り取る方法、押し切る方法や、特開平 6 - 1 9 1 0 2 号公報、同 6 - 9 5 3 3 1 号公報に記載の方法などがある。

#### 【 0 2 1 6 】

現像、定着処理が済んだ感光材料は、ついで水洗または安定化处理される（以下特に断らない限り、安定化处理を含めて水洗といい、これらに使用する液を、水または水洗水という）。水洗に使用される水は、水道水でもイオン交換水でも蒸留水でも安定化液でもよい。これらの補充量は、一般的には感光材料  $1 \text{ m}^2$  あたり約 1 7 L ～ 約 8 L であるが、それ以下の補充量で行うこともできる。特に 3 L 以下の補充量（0 も含む。すなわち、ため水水洗）では、節水处理が可能となるのみならず、自動現像機設置の配管を不要とすることもできる。水洗を低補充量で行う場合は、特開昭 6 3 - 1 8 3 5 0 号公報、同 6 2 - 2 8 7 2 5 2 号公報等に記載のスクイズローラー、クロスオーバーローラーの洗浄槽を設けることがより好ましい。また、少量水洗時に問題となる公害負荷低減や、水垢防止のために種々の酸化剤（たとえばオゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、活性ハロゲン、二酸化塩素、炭酸ナトリウム過酸化水素塩など）添加やフィルター濾過を組み合わせてもよい。

#### 【 0 2 1 7 】

水洗の補充量を少なくする方法として、古くより多段向流方式（たとえば 2 段、3 段等）が知られており、水洗補充量は感光材料  $1 \text{ m}^2$  あたり 2 0 0 ～ 5 0 m l が好ましい。この効果は、独立多段方式（向流にせず、多段の水洗槽に個別に新液を補充する方法）でも同様に得られる。

#### 【 0 2 1 8 】

さらに、本発明の方法で水洗工程に水垢防止手段を施してもよい。水垢防止手段としては公知のものを使用することができ、特に限定はしないが、防ばい剤（

いわゆる水垢防止剤)を添加する方法、通電する方法、紫外線または赤外線や遠赤外線を照射する方法、磁場をかける方法、超音波処理する方法、熱をかける方法、未使用時にタンクを空にする方法などがある。これらの水垢防止手段は、感光材料の処理に応じてなされてもよいし、使用状況に関係なく一定間隔で行われてもよいし、夜間など処理の行われない期間のみ施してもよい。またあらかじめ水洗水に施しておいて、これを補充してもよい。さらには、一定期間ごとに異なる水垢防止手段を行うことも、耐性菌の発生を抑える上では好ましい。

#### 【0 2 1 9】

節水水垢防止装置としては、富士フイルム社製装置 A C - 1 0 0 0 と水垢防止剤として富士フイルム社製 A B - 5 を用いてもよく特開平 1 1 - 2 3 1 4 8 5 号公報の方法を用いてもよい。

防ばい剤としては特に限定はなく公知のものが使用できる。前述の酸化剤の他たとえばグルタルアルデヒド、アミノポリカルボン酸等のキレート剤、カチオン性界面活性剤、メルカプトピリジンオキシド(たとえば2-メルカプトピリジン-N-オキシドなど)などがあり、単独使用でも複数の併用でもよい。

通電する方法としては、特開平 3 - 2 2 4 6 8 5 号公報、同 3 - 2 2 4 6 8 7 号公報、同 4 - 1 6 2 8 0 号公報、同 4 - 1 8 9 8 0 号公報などに記載の方法が使用できる。

#### 【0 2 2 0】

このほか、水泡ムラ防止や汚れ転写防止のために、公知の水溶性界面活性剤や消泡剤を添加してもよい。また、感光材料から溶出した染料による汚染防止に、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 6 号公報に記載の色素吸着剤を水洗系に設置してもよい。

#### 【0 2 2 1】

水洗工程からのオーバーフロー液の一部または全部は、特開昭 6 0 - 2 3 5 1 3 3 号公報に記載されているように、定着能を有する処理液に混合利用することもできる。また微生物処理(たとえば硫黄酸化菌、活性汚泥処理や微生物を活性炭やセラミック等の多孔質担体に担持させたフィルターによる処理等)や、通電や酸化剤による酸化処理をして、生物化学的酸素要求量(BOD)、化学的酸素

要求量（C O D）、沃素消費量等を低減してから排水したり、銀と親和性のあるポリマーを用いたフィルターやトリメルカプトトリアジン等の難溶性銀錯体を形成する化合物を添加して銀を沈降させてフィルター濾過するなどし、排水中の銀濃度を低下させることも、自然環境保全の観点から好ましい。

**【 0 2 2 2 】**

また、水洗処理に続いて安定化処理する場合もあり、その例として特開平 2 - 2 0 1 3 5 7 号公報、同 2 - 1 3 2 4 3 5 号公報、同 1 - 1 0 2 5 5 3 号公報、特開昭 4 6 - 4 4 4 4 6 号公報に記載の化合物を含有した浴を感光材料の最終浴として使用してもよい。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、B i , A l 等の金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、膜 p H 調節剤、硬膜剤、殺菌剤、防ばい剤、アルカノールアミンや界面活性剤を加えることもできる。

**【 0 2 2 3 】**

水洗、安定化浴に添加する防ばい剤等の添加剤および安定化剤は、前述の現像、定着処理剤同様に固形剤とすることもできる。

**【 0 2 2 4 】**

本発明に使用する現像液、定着液、水洗水、安定化液の廃液は焼却処分することが好ましい。また、これらの廃液はたとえば特公平 7 - 8 3 8 6 7 号公報、米国特許第 5 , 4 3 9 , 5 6 0 号明細書等に記載されているような濃縮装置で濃縮液化または固化させてから処分することも可能である。

**【 0 2 2 5 】**

処理剤の補充量を低減する場合には、処理槽の開口面積を小さくして液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。ローラー搬送型の自動現像機については米国特許第 3 , 0 2 5 , 7 7 9 号明細書、同 3 , 5 4 5 , 9 7 1 号明細書などに記載されており、本明細書においては単にローラー搬送型自動現像機として言及する。この自動現像機は現像、定着、水洗および乾燥の四工程からなっており、本発明の方法も、他の工程（たとえば停止工程）を除外しないが、この四工程を踏襲するのが最も好ましい。さらに、現像定着間および／または定着水洗間にリンス浴（洗浄槽）を設けてもよい。

**【 0 2 2 6 】**

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理では、処理開始から乾燥後まで (dry to dry) で 2 5 ～ 1 6 0 秒が好ましく、現像および定着時間が 4 0 秒以下、好ましくは 6 ～ 3 5 秒、各液の温度は 2 5 ～ 5 0 ℃が好ましく、3 0 ～ 4 0 ℃が好ましい。水洗の温度および時間は 0 ～ 5 0 ℃で 4 0 秒以下が好ましい。本発明の方法によれば、現像、定着および水洗された感光材料は水洗水を絞りきる、すなわちスクイズローラーを経て乾燥してもよい。乾燥は約 4 0 ～ 約 1 0 0 ℃で行われ、乾燥時間は周囲の状態によって適宜かえられる。乾燥方法は公知のいずれの方法も用いることができ特に限定はないが、温風乾燥や、特開平 4 - 1 5 5 3 4 号公報、同 5 - 2 2 5 6 号公報、同 5 - 2 8 9 2 9 4 号公報に開示されているようなヒートローラー乾燥、遠赤外線による乾燥などがあり、複数の方法を併用してもよい。

#### 【0 2 2 7】

本発明に用いられるイメージセッターと自動現像機は搬送性に問題が無ければ、いかなる組み合わせを用いてもよい。イメージセッターとしては富士写真フイルム (株) 製の F 9 0 0 0 やラックスセッター R C - 5 6 0 0 V、大日本スクリーン (株) 製のイメージセッター F T - R 5 0 5 5 アグファゲバルト (株) 製のセレクトセット 5 0 0 0、アバントラ 2 5、もしくはアキュセット 1 0 0 0、サイテックス (株) 製のドレブ 4 5 0、もしくはドレブ 8 0 0、ハイデル (株) 製のライノ 6 3 0、クエーサー、ハーキュレスエリート、もしくはシグナセッター、もしくはラクセル F - 9 0 0 0、またはプレプレス (株) 製のパンサープロ 6 2 のいずれか 1 機種を用いてもよい。

#### 【0 2 2 8】

##### 【実施例】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

#### 【0 2 2 9】

##### <実施例 1>

## 乳剤 A の調製

## 1 液

水	750 ml
ゼラチン	20 g
塩化ナトリウム	3 g
1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン	20 mg
ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム	10 mg
クエン酸	0.7 g

## 2 液

水	300 ml
硝酸銀	150 g

## 3 液

水	300 ml
塩化ナトリウム	38 g
臭化カリウム	32 g
ヘキサクロロイリジウム (III) 酸カリウム (0.005 質量%、KCl の 20 質量%水溶液)	5 ml
ヘキサクロロロジウム酸アンモニウム (0.001 質量%、NaCl の 20 質量%水溶液)	7 ml

## 【0230】

3 液に用いるヘキサクロロイリジウム (III) 酸カリウム (0.005 質量%、KCl の 20 質量%水溶液) およびヘキサクロロロジウム酸アンモニウム (0.001 質量%、NaCl の 20 質量%水溶液) は、粉末をそれぞれ KCl の 20 質量%水溶液、NaCl の 20 質量%水溶液に溶解し、40℃で120分間加熱して調製した。

## 【0231】

38℃、pH 4.5 に保たれた 1 液に、2 液と 3 液の各々 90% に相当する量を攪拌しながら同時に 20 分間にわたって加え、0.16  $\mu$ m の核粒子を形成した。続いて下記 4 液、5 液を 8 分間にわたって加え、さらに、2 液と 3 液の残り

の10%の量を2分間にわたって加え、 $0.21\mu\text{m}$ まで成長させた。さらに、ヨウ化カリウム0.15gを加え5分間熟成し粒子形成を終了した。

#### 4液

水	100ml
硝酸銀	50g

#### 5液

水	100ml
塩化ナトリウム	13g
臭化カリウム	11g
黄血塩	50mg

### 【0232】

その後、常法にしたがってフロキュレーション法によって水洗した。具体的には、温度を $35^{\circ}\text{C}$ に下げ、下記に示すアニオン性沈降剤-1を3g加え、硫酸を用いてハロゲン化銀が沈降するまでpHを下げた(pH $3.2\pm0.2$ の範囲であった)。次に上澄み液を約3L除去した(第一水洗)。さらに3Lの蒸留水を加えてから、ハロゲン化銀が沈降するまで硫酸を加えた。再度上澄み液を3L除去した(第二水洗)。第二水洗と同じ操作をさらに1回繰り返し(第三水洗)で水洗・脱塩行程を終了した。水洗・脱塩後の乳剤にゼラチン45gを加え、pH5.6、pAg7.5に調整し、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mg、ベンゼンチオスルフィン酸ナトリウム3mg、チオ硫酸ナトリウム15mgと塩化金酸10mgを加え $55^{\circ}\text{C}$ にて最適感度を得るように化学増感を施し、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン100mg、防腐剤としてプロキセル(商品名、ICI Co., Ltd. 製)100mgを加えた。

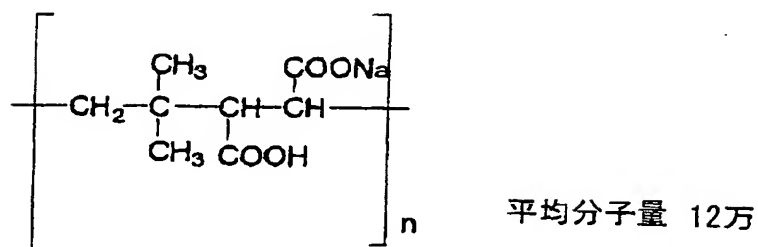
最終的に臭化銀を30mol%、沃化銀を0.08mol%含む平均粒子サイズ $0.22\mu\text{m}$ 、変動係数9%のヨウ塩臭化銀立方体粒子乳剤を得た。(最終的に乳剤として、pH=5.7、pAg=7.5、電導度= $40\mu\text{S}/\text{m}$ 、密度= $1.2\times10^3\text{kg}/\text{m}^3$ 、粘度= $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ となった。)

### 【0233】



## 【化 6 3】

## アニオン性沈降剤-1



## 【0234】

## 塗布試料の作製

下記に示す両面が塩化ビニリデンを含む防湿層下塗りからなるポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、UL層／乳剤層／保護層下層／保護層上層の構成となるように塗布して試料を作製した。

以下に各層の調製方法、塗布量および塗布方法を示す。

## 【0235】

## &lt;乳剤層&gt;

乳剤Aに、表1に示す増感色素を  $5.7 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$  加えて分光増感を施した。さらに KBr  $3.4 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 、化合物 (Cpd-1)  $2.0 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 、化合物 (Cpd-2)  $2.0 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 、化合物 (Cpd-3)  $8.0 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$  を加え、良く混合した。次いで 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン  $1.2 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 、ハイドロキノ  $1.2 \times 10^{-2} \text{mol/mol Ag}$ 、表1に示すベンゾトリアゾール化合物  $8 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 、クエン酸  $3.0 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$ 、ヒドラジン系造核剤 (Cpd-4)  $2 \times 10^{-4} \text{mol/mol Ag}$  を、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩を  $90 \text{mg/m}^2$ 、ゼラチンに対して15質量%の粒子サイズ  $10 \mu\text{m}$  のコロイダルシリカ、水性ラテックス (aqL-6) を  $100 \text{mg/m}^2$ 、ポリエチルアクリレートラテックスを  $150 \text{mg/m}^2$ 、メチルアクリレートと2-アクリルアミド-2-メ

チルプロパンスルホン酸ナトリウム塩と 2-アセトキシエチルメタクリレートのラテックス共重合体（質量比 88 : 5 : 7）を  $150 \text{ mg/m}^2$ 、コアシェル型ラテックス（コア：スチレン／ブタジエン共重合体（質量比 37 / 63）、シェル：スチレン／2-アセトキシエチルアクリレート（質量比 84 / 16）、コア／シェル比 = 50 / 50）を  $150 \text{ mg/m}^2$ 、ゼラチンに対し 4 質量%の化合物（C p d-7）を添加し、クエン酸を用いて塗布液 pH を 5.6 に調整した。このようにして調製した乳剤層塗布液を下記支持体上に  $A g 2.9 \text{ g/m}^2$ 、ゼラチン  $1.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

## 【0236】

## &lt;保護層上層&gt;

ゼラチン	$0.3 \text{ g/m}^2$
平均粒子サイズ $3.5 \mu\text{m}$ の不定形シリカマット剤	$25 \text{ mg/m}^2$
化合物（C p d-8）（ゼラチン分散物）	$20 \text{ mg/m}^2$
粒子サイズ $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ （日産化学製スノーテックス C）	$30 \text{ mg/m}^2$
化合物（C p d-9）	$50 \text{ mg/m}^2$
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	$20 \text{ mg/m}^2$
化合物（C p d-10）	$20 \text{ mg/m}^2$
化合物（C p d-11）	$20 \text{ mg/m}^2$
防腐剤（プロキセル（商品名、ICI Co., Ltd. 製））	$1 \text{ mg/m}^2$

## 【0237】

## &lt;保護層下層&gt;

ゼラチン	$0.5 \text{ g/m}^2$
造核促進剤（C p d-12）	$15 \text{ mg/m}^2$
1,5-ジヒドロキシ-2-ベンズアルドキシム	$10 \text{ mg/m}^2$
ポリエチルアクリレートラテックス	$150 \text{ mg/m}^2$
化合物（C p d-13）	$3 \text{ mg/m}^2$
防腐剤（プロキセル）	$1.5 \text{ mg/m}^2$

## 【0238】

## &lt; U L 層 &gt;

ゼラチン	0 . 5 g / m <sup>2</sup>
ポリエチルアクリレートラテックス	1 5 0 m g / m <sup>2</sup>
化合物 ( C p d - 7 )	4 0 m g / m <sup>2</sup>
化合物 ( C p d - 1 4 )	1 0 m g / m <sup>2</sup>
防腐剤 ( プロキセル )	1 . 5 m g / m <sup>2</sup>

## 【 0 2 3 9 】

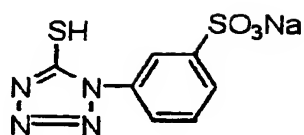
尚、各層の塗布液は、下記構造 ( Z ) で表される増粘剤を加え、粘度調整した

。

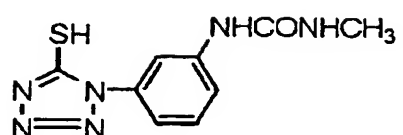
## 【 0 2 4 0 】

【化 6 4】

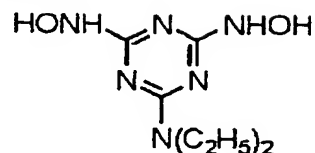
Cpd-1



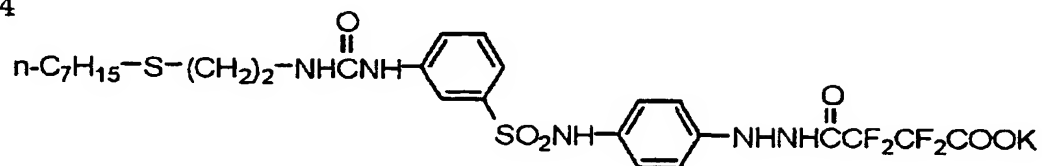
Cpd-2



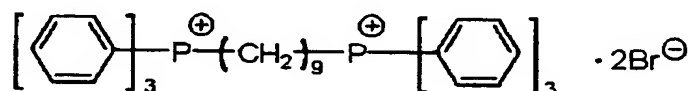
Cpd-3



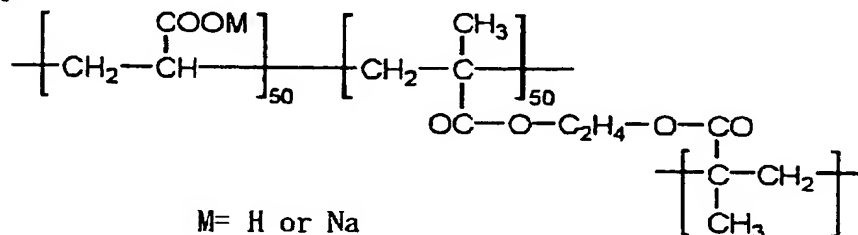
Cpd-4



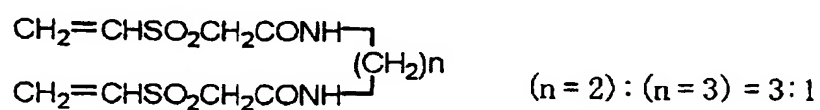
Cpd-5



aqL-6



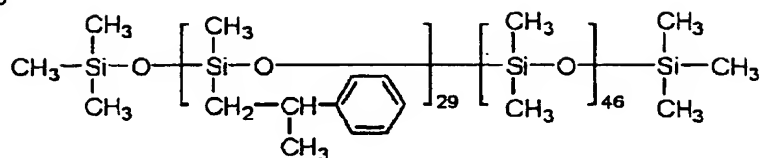
Cpd-7



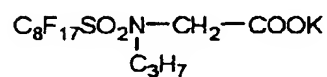
【 0 2 4 1】

## 【化 6 5】

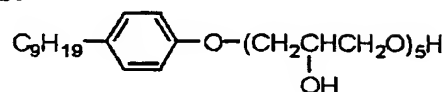
Cpd-8



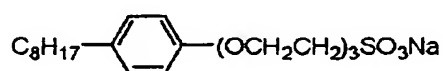
Cpd-9



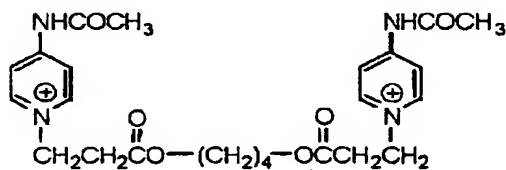
Cpd-10



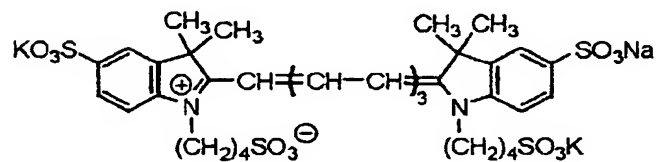
Cpd-11



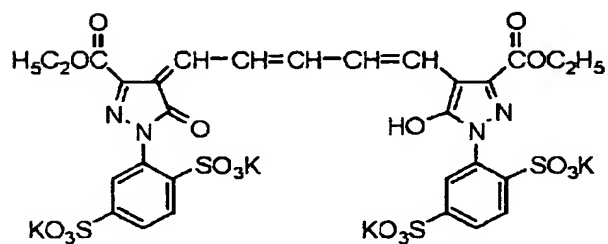
Cpd-12



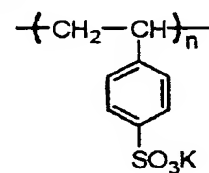
Cpd-13



Cpd-14



増粘剤 Z



## 【0 2 4 2】

なお、本発明で利用したサンプルは下記組成のバック層および導電層を有する。

## 【0 2 4 3】

<バック層>

ゼラチン

3.3 g/m<sup>2</sup>

化合物 (C p d - 1 5)	4 0 m g / m <sup>2</sup>
化合物 (C p d - 1 6)	2 0 m g / m <sup>2</sup>
化合物 (C p d - 1 7)	9 0 m g / m <sup>2</sup>
化合物 (C p d - 1 8)	4 0 m g / m <sup>2</sup>
化合物 (C p d - 1 9)	2 6 m g / m <sup>2</sup>
化合物 (C p d - 2 2)	5 m g / m <sup>2</sup>
化合物 (C p d - 9)	1 0 m g / m <sup>2</sup>
1, 3 - ジビニルスルホニル - 2 - プロパノール	6 0 m g / m <sup>2</sup>
ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ 6 . 5 μ m)	3 0 m g / m <sup>2</sup>
流動パラフィン	7 8 m g / m <sup>2</sup>
化合物 (C p d - 7)	1 2 0 m g / m <sup>2</sup>
硝酸カルシウム	2 0 m g / m <sup>2</sup>
防腐剤 (プロキセル)	1 2 m g / m <sup>2</sup>

**【 0 2 4 4 】**

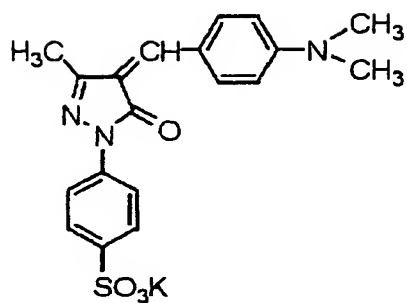
## &lt; 導電層 &gt;

ゼラチン	0 . 1 g / m <sup>2</sup>
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2 0 m g / m <sup>2</sup>
S n O <sub>2</sub> / S b	2 0 0 m g / m <sup>2</sup>
( 9 / 1 質量比、平均粒子サイズ 0 . 2 5 μ m )	
防腐剤 (プロキセル)	0 . 3 m g / m <sup>2</sup>

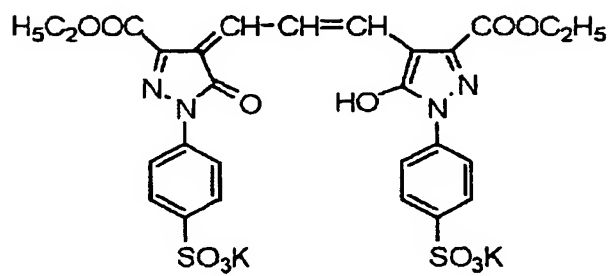
**【 0 2 4 5 】**

## 【化 6 6】

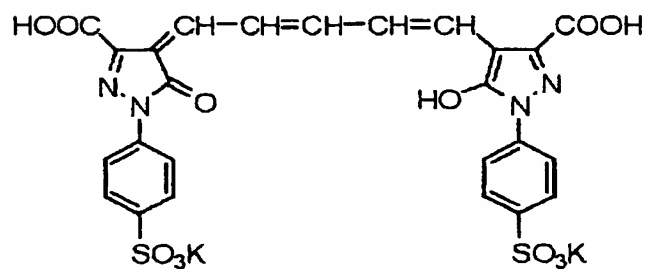
Cpd-15



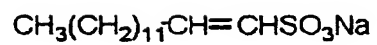
Cpd-16



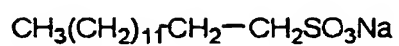
Cpd-17



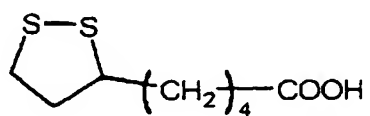
Cpd-18



Cpd-19



Cpd-22



## 【0 2 4 6】

## &lt;支持体&gt;

二軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体（厚み 1 0 0  $\mu$  m）の両面の  
下記組成の下塗層第 1 層および第 2 層を塗布した。

## 【0 2 4 7】

## &lt;下塗層 1 層&gt;

コア-シェル型塩化ビニリデン共重合体①	1 5 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン	0. 2 5 g
ポリスチレン微粒子（平均粒子サイズ 3 $\mu$ m）	0. 0 5 g
化合物（C p d-2 0）	0. 2 0 g
コロイダルシリカ	0. 1 2 g

（スノーテックス Z L：粒子サイズ 7 0 ~ 1 0 0  $\mu$  m、日産化学（株）製）

水 全体量が 1 0 0 g となる量

さらに、1 0 質量%の K O H を加え、p H = 6 に調整した塗布液を乾燥温度 1  
8 0  $^{\circ}$  C 2 分間で、乾燥膜厚が 0. 9  $\mu$  m になる様に塗布した。

## 【0 2 4 8】

## &lt;下塗層第 2 層&gt;

ゼラチン	1 g
メチルセルロース	0. 0 5 g
化合物（C p d-2 1）	0. 0 2 g
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O（C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> O） <sub>10</sub> H	0. 0 3 g
プロキセル	3. 5 $\times$ 1 0 <sup>-3</sup> g
酢酸	0. 2 g

水 全体量が 1 0 0 g となる量

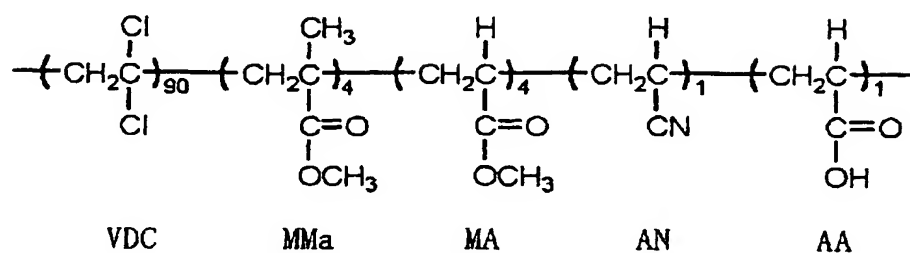
この塗布液を乾燥温度 1 7 0  $^{\circ}$  C 2 分間で、乾燥膜厚が 0. 1  $\mu$  m になる様に塗  
布した。

## 【0 2 4 9】



## 【化 67】

## コア-シェル型塩化ビニリデン共重合体①

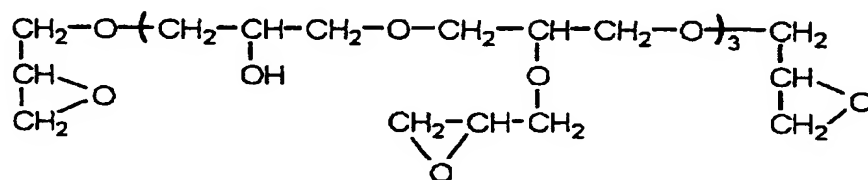


Core : VDC /MMA /MA (80質量%)

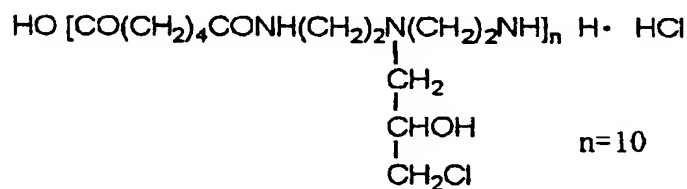
Shell : VDC /AN/AA (20質量%)

平均粒子サイズ: 70 nm

## 化合物 (Cpd-20)



## 化合物 (Cpd-21)



## 【0250】

## ＜塗布方法＞

上記下塗層を施した支持体上に、まず乳剤面側として支持体に近い側よりUL層、乳剤層、保護層下層、保護層上層の順に4層を、35℃に保ちながらスライドビードコーター方式により硬膜剤液を加えながら同時重層塗布し、冷風セットゾーン(5℃)を通過させた後、乳剤面とは反対側に支持体に近い側より、導電層、バック層の順に、カーテンコーター方式により硬膜剤液を加えながら同時重

層塗布し、冷風セットゾーン（5℃）を通過させた。各々のセットゾーンを通過した時点では、塗布液は十分なセット性を示した。引き続き乾燥ゾーンにて両面を同時に下記乾燥条件にて乾燥した。なお、バック面側を塗布した後、巻き取りまではローラー、その他には一切無接触の状態で搬送した。この時の塗布速度は200m/minであった。

#### 【0251】

##### <乾燥条件>

セット後、水／ゼラチンの質量比が800%となるまで30℃の乾燥風で乾燥し、800～200%を35℃相対湿度30%の乾燥風で乾燥させ、そのまま風を当て、表面温度34℃となった時点（乾燥終了と見なす）より30秒後に、48℃相対湿度2%の空気です1分間乾燥した。この時、乾燥時間は乾燥開始～水／ゼラチン比800%までが50秒、800～200%までが35秒、200%～乾燥終了までが5秒である。

#### 【0252】

この感光材料を25℃相対湿度55%で巻き取り、35℃相対湿度30%において72時間熱処理を行なった。次いで25℃相対湿度55%で裁断し、6時間調湿したバリアー袋に、25℃相対湿度50%で8時間調湿した後、25℃相対湿度50%で2時間調湿してある厚紙と共に密閉し、試料を作製した。

バリアー袋内の湿度を測定したところ45%であった。また、得られた試料の乳剤層側の膜面pHは5.5～5.8、バック側の膜面pHは6.0～6.5であった。

表1に感光材料Noを示す。

#### 【0253】

本実施例の自動現像機処理では、下記の定着液を用いた。

定着液（B）処方 濃縮液1Lあたりの処方を示す。

チオ硫酸アンモニウム	360g
エチレンジアミン・四酢酸・2Na・2水塩	0.09g
チオ硫酸ナトリウム・5水塩	33.0g
メタ亜硫酸ナトリウム	57.0g

水酸化ナトリウム	37.2 g
酢酸 (100%)	90.0 g
酒石酸	8.7 g
グルコン酸ナトリウム	5.1 g
硫酸アルミニウム	25.2 g
pH	4.85

使用にあたっては、上記濃縮液 1 体積部に対して水 2 体積部の割合で希釈した。  
。使用液の pH は 4.8 であった。

#### 【0254】

表 1 に本発明の感光材料と下記現像液 (A) と組み合わせてランニングテストを行った。

#### 【0255】

(現像液 A) 濃縮液 1 L 当たりの組成

水	600 ml
水酸化カリウム	105.0 g
ジエチレントリアミン-五酢酸	6.0 g
炭酸カリウム	120.0 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	120.0 g
臭化カリウム	9.0 g
ハイドロキノン	75.0 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.24 g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル -3-ピラゾリドン	1.35 g
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸 ナトリウム	0.432 g
4-(N-カルボキシメチル-N-メチルアミノ-2,6- -ジメルカプトピリミジン	0.18 g
2-(N-カルボキシメチル-N-メチルアミノ-4,6- -ジメルカプトピリミジン	0.06 g

エリソルビン酸ナトリウム 9. 0 g

ジエチレングリコール 6 0. 0 g

p Hが1 0. 7になるように水酸化カリウムと水を加えて1 Lとした。

#### 【0 2 5 6】

スタート液（母液）は、上記液1体積部に対して水3体積部を加えたものを用いた（p Hは1 0. 4）。補充液は、上記液1体積部に対して水2体積部を加えたものを用いた（p Hは1 0. 4 5）。補充量は大全（5 0. 8×6 1. 0 c m）1枚当たり1 0 0 m l、または、1 m<sup>2</sup>当たり3 2 3 m lとした。

#### 【0 2 5 7】

[実技濃度および網%の評価]

本実施例のハロゲン化銀写真感光材料を富士写真フイルム（株）製のイメージセッター R C 5 6 0 0 V と自動現像機として A P - 5 6 0 を使用して1 7 5 線／インチで光量を変えながらテストステップを出力し、上記現像液を使用し現像時間、温度を3 5℃3 0秒の処理条件で現像処理を行い、中間網点が5 0 %になる L V 値で露光した際の D m a x 部を測定し、実技濃度とした。なお、網%および実技濃度はMacbeth TD904を用いて測定した。実技濃度は後工程を考えて4. 0以上が必要で、好ましくは4. 0～5. 0である。網%はフレッシュ液（F r）5 0 %に対してランニング後網%変化が± 3 %以内であることが好ましい

#### 【0 2 5 8】

[ランニング性の評価]

実技濃度評価で用いた中間網点が5 0 %になる露光量を与えた感光材料を、1日当たり5 m<sup>2</sup>処理し、その時の現像液と定着液の補充量が3 2 3 m l／m<sup>2</sup>で1ヶ月ランニングを行った時の実技D mと網%の評価を行った。

#### 【0 2 5 9】

[残色の評価]

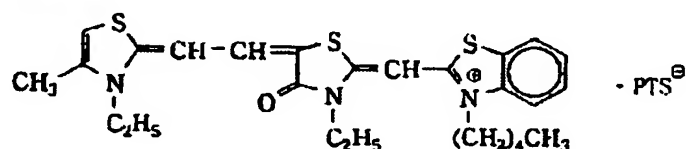
ランニング最終日の処理済み試料の未露光部を5枚重ねて目視で評価を行ない、残色を5段階で評価した。1点は非常に残色が悪いレベルで5点は全く残色が無いレベルである。3点は残色があるがぎりぎり使用できるレベルである。実験結果を表1に示す。

【0260】

【表1】

感材材料 No.	増感色素 No	ベンゾトリ アゾール 化合物	フレッシュ液		ランニング後			備考
			写真性		写真性		残色	
			Dm	網%	Dm	網%		
1	比較色素	—	4.35	50	3.88	54	2	比較例
2	比較色素	(3)	4.28	50	4.30	52	2	比較例
3	I-1	—	4.31	50	3.91	53	3	比較例
4	I-1	(3)	4.29	50	4.40	51	4	本発明
5	I-1	(17)	4.30	50	4.32	51	5	本発明
6	II-14	—	4.29	50	3.95	53	3	比較例
7	II-14	(3)	4.25	50	4.31	51	5	本発明
8	III-2	—	4.35	50	3.90	54	4	比較例
9	III-2	(3)	4.38	50	4.21	51	4	本発明
10	III-2	(17)	4.36	50	4.19	50	5	本発明
11	IV-21	—	4.35	50	3.88	53	4	比較例
12	IV-21	(3)	4.29	50	4.21	50	5	本発明

比較色素



【0261】

表1より本発明の方法で見出された感光材料は、ランニング後の写真性（実技Dmと網%変化）と残色が良好であることが分かった。

【0262】

なお、自動現像機の水洗工程において、水垢防止節水装置として富士写真フイルム社製AC-1000を用い、薬剤として富士写真フイルム社製AB-5を組み合わせて使用した。補充量は、大全サイズ（61.0cm×50.8cm）1枚当たり1Lで行った。

【0263】

#### <実施例2>

実施例1と同様の実験を、フレッシュ液（スタート液）は実施例1の液剤を用いて、補充液は実施例1のDEGを除いた処方に基づき、下記積層の順序でポリエチレン容器に細密充填した固形現像剤と固形定着剤を用いて行ったところ、実施例1と同様に本発明の方法で見出された感光材料が良好な性能を示した。

【0264】

## 現像剤

第一層	ハイドロキノン
第二層	その他成分
第三層	K B r
第四層	N a <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
第五層	炭酸カリウム
第六層	K O H ペレット

この処方溶解して 3 L にして使用した。

## 【0265】

定着剤は、下記処方を現像剤と同じに充てんしたものを使用した。

## 定着剤

第一層	(N H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / N a <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / S S	1 6 0 . 0 g
第二層	N a <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 5 . 0 g
第三層	無水酢酸ナトリウム	3 2 . 7 g
第四層	エチレンジアミン四酢酸	0 . 0 3 g
	コハク酸	3 . 3 g
	酒石酸	3 . 0 g
	グルコン酸ナトリウム	1 . 8 g
第五層	アンモニウム明バン	2 3 . 0 g
	使用液 1 L での p H	4 . 8 0

## 【0266】

## &lt;実施例 3&gt;

実施例 1 の感光材料 N o - 2 および N o - 4 と下記現像液 ( B ) , ( C ) , ( D ) , ( E ) を用いて実施例 1 と同様の試験を行った。

## 【0267】

## 現像液 ( B )

## 使用液処方

## (現像液組成)

水	6 0 0 m l
水酸化カリウム	9 6 . 0 g

ジエチレントリアミン-五酢酸	6.0 g
炭酸カリウム	48.0 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	120.0 g
臭化カリウム	9.0 g
ハイドロキノン	70.0 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.24 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.7 g
2-メルカプトベンツチアゾール	0.18 g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.06 g
エリソルビン酸ナトリウム	9.0 g
ジエチレングリコール	40.0 g

pHが10.8になるように水酸化カリウムと水を加えて1Lとした。

#### 【0268】

使用液は上記液1体積部に対して水2体積部を加えた(pHは10.45)。  
補充量は大全(50.8×61.0cm)1枚当たり100ml、または、1m  
2当たり323mlとした。

#### 【0269】

現像液(C)	使用液処方
水	600ml
水酸化カリウム	6.0 g
N-(2ヒドロキシエチル)エチレンジアミン3酢酸3Na	2.0 g
炭酸カリウム	23.0 g
亜硫酸カリウム	65.0 g
臭化カリウム	10.0 g
ハイドロキノン	21.0 g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.03 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.4 g
ジエチレングリコール	25.0 g

水を加えて 1 L とし pH を 10.48 に合わせた。

# 【0270】

現像液 (D)

使用液処方

水	600 ml
水酸化カリウム	22.0 g
ジエチレントリアミン-五酢酸	3.0 g
炭酸カリウム	22.0 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	45.0 g
ホウ酸	5.6 g
臭化カリウム	4.4 g
ハイドロキノン	25.0 g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1- -フェニル-3-ピラゾリドン	0.8 g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.02 g
ベンゾトリアゾール	0.2 g
ジエチレングリコール	40.0 g

水を加えて 1 L とし pH を 10.41 に合わせた。

# 【0271】

現像液 (E)

使用液処方

水	600 ml
水酸化カリウム	17.0 g
エチレンジアン 4 酢酸 $2\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$	2.0 g
炭酸カリウム	15.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	25.0 g
臭化カリウム	5.0 g
ハイドロキノン	12.0 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.2 g

水を加えて 1 L とし pH を 10.05 に合わせた。

試験結果を表 2 に示す。



【0 2 7 2】

【表 2】

感材材料 No.	現像液	フレッシュ液		ランニング後			備考
		写真性		写真性		残色	
		Dm	網%	Dm	網%		
2	B	4.26	50	4.02	53	2	比較例
2	C	4.21	50	4.1	52	2	比較例
2	D	4.33	50	4.08	53	2	比較例
2	E	4.19	50	4.06	52	2	比較例
4	B	4.32	50	4.32	51	5	本発明
4	C	4.41	50	4.31	52	4	本発明
4	D	4.36	50	4.24	51	5	本発明
4	E	4.33	50	4.18	51	4	本発明

【0 2 7 3】

表 2 より本発明の感光材料は、ランニング後の写真性（実技 Dm と網 % 変化）と残色が良好であることが分かった。

【0 2 7 4】

&lt; 実施例 4 &gt;

実施例 1 ～ 3 において現像温度 3 8℃、定着温度 3 7℃、現像時間 2 0 秒に設定して処理を行ったところ、実施例 1 ～ 3 と同様の結果となり、本発明の効果は失われることはなかった。

【0 2 7 5】

&lt; 実施例 5 &gt;

実施例 1 ～ 4 において自動現像機を富士フイルム社製 F G - 6 8 0 A S を用い、感光材料の搬送速度を線速 1 5 0 0 mm / 分に設定して同様の処理をしても、同様の結果を得た。

【0 2 7 6】

&lt; 実施例 6 &gt;

上記ランニング方法の実技評価の所で、富士写真フイルム（株）製のラックスセッター R C - 5 6 0 0 V を使用するかわりに、大日本スクリーン（株）製のイメージセッター F T - R 5 0 5 5 アグファゲバルト（株）製のセレクトセット 5 0 0 0、アバントラ 2 5、もしくはアキュセット 1 0 0 0、サイテックス（株）製のドレブ 4 5 0、もしくはドレブ 8 0 0、ハイデル（株）製のライノ 6 3 0、

クエーサー、ハーキュレスエリート、もしくはシグナセッター、もしくはラクセル F-9000、またはプレプレス（株）製のパンサープロ 62 のいずれか 1 機種を用いて実施例 1 ～ 5 と同様の評価を行なったところ、本発明の感光材料にて同様の効果を得た。

【0277】

<実施例 7>

実施例 1 において、感光材料中のヒドラジン化合物を D-68 や D-69 に変更して同様のテストを行ったところ、実施例 1 と同様の効果を得た。

【0278】

【発明の効果】

本発明によれば、銀量を下げた感光材料を用いてイメージセッターに続いて自動現像機で処理する時に、長期のランニングでも残色性に優れ、安定した写真性能を得ることができるハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銀量を下げて長期にランニングしても残色性に優れ、安定した写真性能を得ることができるハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 ハロゲン化銀乳剤層および／または親水性コロイド層に少なくとも 1 種のヒドラジン誘導体を含蔵し、ハロゲン化銀乳剤が特定の色素により分光増感されており、さらにベンゾトリアゾール系化合物を含蔵することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 2 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社